



António José Marques Trindade **Dispositivos Fotovoltaicos Orgânicos: Fabrico e caracterização física**



António José Marques Trindade **Dispositivos Fotovoltaicos Orgânicos: Fabrico e caracterização física**

dissertação apresentada à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Engenharia Física, realizada sob a orientação científica do Dr. Luiz Fernando Ribeiro Pereira, Professor Auxiliar do Departamento de Física da Universidade de Aveiro

Apoio financeiro da FCT no âmbito do
projecto PTDC/FIS/108701/2008,
“Fotovoltaicos a partir de Materiais
Orgânicos – PhotOM”

Aos meus Pais.

o júri

Presidente

Prof. Dr. João de Lemos Pinto

Professor Catedrático do Departamento de Física da Universidade de Aveiro.

Orientador

Prof. Dr. Luiz Fernando Ribeiro Pereira

Professor Auxiliar do Departamento de Física da Universidade de Aveiro.

Arguente

Prof. Dr. Henrique Leonel Gomes

Professor Associado do Centro de Electrónica, Optoelectrónica e Telecomunicações da Universidade do Algarve.

agradecimentos

Ao meu orientador, Prof. Dr. Luiz Fernando Ribeiro Pereira tanto a nível pessoal como profissional. Pelo entusiasmo inculcido e pela enorme partilha de conhecimento. Pela autonomia laboratorial concedida e pela confiança demonstrada. Acima de tudo pela oportunidade de trabalhar consigo e pela amizade. Não imaginando melhor orientador, aqui fica o meu Muito Obrigado. (sem “aspas”).

Ao Professor Dr. Luis Miguel Rino por me ter permitido fazer alguns testes preliminares utilizando a InkJet para deposição de filmes finos e pelo acompanhamento ao longo das experiências nestes. Obrigado.

À Dr.^a Patrícia Lima e à Prof. Teresa Caldeira por me terem permitido utilizar a balança de pesagens quando mais precisei. Obrigado.

À Eng.^a Vânia Freitas por me ter arranjado os microfiltros necessários para os testes realizados com a InkJet. Obrigado.

Ao Mauro Gonçalo pela ajuda no Laboratório. Obrigado.

Ao Mestre Vasco Fernandes pela introdução aos Algoritmos Genéticos. Obrigado.

Ao Bruno Faria pela constante vontade de otimizar sempre tudo. Obrigado.

Ao Centi – Centro de Nanotecnologia e Materiais Técnicos, Funcionais e Inteligentes, nomeadamente ao Carlos Costa e ao João Gomes. Obrigado.

À minha família, que sem os sacrifícios que fizeram, não teria chegado até aqui. Obrigado Mãe. Obrigado Pai.

À Ana Alves. Sabes não sabes?

Aos meus amigos mais chegados. Um dia-a-dia sem vocês é apenas mais um dia. Obrigado.

A todos aqueles que de alguma forma contribuíram para a realização deste trabalho directa ou indirectamente. Obrigado.

À FCT pelo financiamento concedido na Bolsa de Investigação no âmbito do projecto PTDC/FIS/108701/2008, “Fotovoltaicos a partir de Materiais Orgânicos – PhotOM”.

palavras-chave

Célula Solar Orgânica, Polímeros semicondutores, heterojunção, filmes finos, MEH-PPV, PCBM, PEDOT:PSS

resumo

No presente trabalho procedeu-se à deposição de filmes finos de polímeros orgânicos semicondutores em arquitectura *bulk-heterojunction* - *poly(2-methoxy-5-(2-ethylhexyloxy)-1,4-phenylenevinylene)* (MEH-PPV) dopado com *[6,6]-phenyl-C61-butyric acid methyl ester* (PCBM). Foi efectuada uma caracterização eléctrica dos dispositivos e simulação correspondente ao seu comportamento. Procedeu-se inclusive a uma análise à morfologia dos filmes finos depositados utilizando microscopia óptica e microscopia de força atómica o que permitiu obter o mapeamento eléctrico das camadas activas depositadas. O tempo de vida dos dispositivos foi inclusive estimado.

keywords

Organic Solar Cell, Semiconducting Polimers, Heterojunction, Thin Films, MEH-PPV, PCBM, PEDOT:PSS

abstract

In this work, thin films of organic semiconducting polymers were spin-coated in a bulk-heterojunction architecture - *poly(2-methoxy-5-(2-ethylhexyloxy)-1,4-phenylenevinylene)* (MEH-PPV) doped with *[6,6]-phenyl-C61-butyric acid methyl ester* (PCBM). An electrical characterization was performed to the produced devices and a computer simulation applied to the experimental data to retrieve information regarding device properties. A morphological analysis to the deposited thin films was performed using both optical and atomic force microscopy. The produced devices lifetimes were also estimated.

“Never give in, never give in, never; never; never; never - in nothing,
great or small, large or petty - never give in except to convictions of
honor and good sense”

Winston Churchill (1874-1965)

Índice

I. Lista de Abreviações

II. Lista de Figuras

Introdução	1
1. Sistemas Fotovoltaicos	3
1.1. Semicondutores Inorgânicos	3
1.2. Junção P-N	3
1.3. Junções Metal – Semicondutor	4
1.4. Transporte de carga em Junções Metal - Semicondutor	5
2. Semicondutores Orgânicos	7
2.1. Bandas de Energia	7
2.2. Fotogeração de excitações	8
2.3. Interfaces Dador/Aceitador	10
2.4. Transporte de Carga	12
3. Arquitectura de dispositivos	15
3.1. Dispositivos de camada simples/dupla	15
3.2. Dispositivos <i>Bulk heterojunction</i>	15
4. Materiais	17
4.1. Poly-(3,4-ethyleneioxythiophene):poly(styrene-sulfonate) - (PEDOT:PSS)	17
4.2. Poly[2-methoxy-5-(2-ethylhexyloxy)-1,4-phenylenevinylene] - (MEH-PPV)	18
4.3. [6,6]-phenyl-C61-butyric acid methyl ester - (PCBM)	19
4.4. Solventes	20
5. Caracterização de dispositivos fotovoltaicos	21
5.1. Condições padrão	21
5.2. Curvas I-V	22
5.3. Tempos de Vida	23
6. Circuito Equivalente	25
7. Simulação e Algoritmos	27

8. Trabalho experimental	29
8.1. Preparação de substratos	29
9. Resultados e Discussão	33
9.1. Clorofórmio	33
9.1.1. Séries ‘Small-Area’	33
9.1.2. Modularidade	37
9.1.3. Tempo de Vida	40
9.1.4. Degradação	41
9.1.5. Série LARGE AREA	42
9.2. Outros solventes	44
9.2.1. Tolueno	44
9.2.2. Ciclohexano	45
9.2.3. Diclorobenzeno	45
10. Conclusões e tabalho futuro	47
Publicações e comunicações em conferência (submetidas)	49
Referências	49

I. Lista de Símbolos e Abreviações

AFM	<i>Atomic Force Microscopy</i> - Microscopia de Força Atômica
AM1.5	<i>AirMass</i> 1.5
D/A	Dador/Aceitador
e⁻	Carga do electrão ($1.60217653(14) \times 10^{-19}$ C)
E_C	Banda de Condução
E_F	Nível de Fermi
E_V	Banda de Valência
FF	Factor de Forma
I_{SC}	Corrente de curto-circuito
ITO	<i>Indium-Tin-Oxide</i>
λ	Comprimento de onda
MEH-PPV	<i>Poly(2-methoxy-5-(2'-ethyl-hexyloxy)-1,4-phenylvinylene)</i>
MIM	Metal – Isolador – Metal
OLED	<i>Organic Light Emitting Diode</i> – Díodo Orgânico Emissor de Luz
P-N	Positivo-Negativo
PCBM	<i>Phenyl-C61-butyric acid methyl ester</i>
PEDOT	<i>Poly(3,4-ethylenedioxythiophene)</i>
φ	Função de trabalho
φ_M	Função de trabalho do metal
φ_{SC}	Função de trabalho do semiconductor
PLED	<i>Polymer Light Emitting Diode</i> – Díodo Polimérico Emissor de Luz
PSS	<i>Poly(styrenesulfonate)</i>
V_{OC}	Tensão de Circuito aberto
W	Zona de depleção
χ	Afinidade electrónica

II. Lista de Figuras

Figura 1 – Junção P-N e zona de depleção. (Adaptado de [2]).....	3
Figura 2 - Junção Metal-Semicondutor (tipo n) antes do contacto e após equilíbrio para diferentes funções de trabalho. (Adaptado de [3])	5
Figura 3 - Processos de transporte de carga numa junção Metal-SC após o contacto (Adaptado de [3])	6
Figura 4 – a) Alternância entre ligações simples e duplas (em polímeros conjugados), b) Orbitais atômicas de Carbono e Hidrogénio, c) Interação a nível molecular: deslocalização de orbitais na formação da molécula (Adaptado de [4, 6, 7])	7
Figura 5 – Espectro solar típico e respectivas regiões de interesse e perdas energéticas. (Adaptado de [9])	8
Figura 6 – a) Excitação composto por um par electrão-lacuna e forças de ligação, b) Polarão positivo e re-arranjo do ambiente eléctrico na sua proximidade, c) <i>Self-trapping</i> de um polarão negativo, d) diferentes portadores de carga em diversas interfaces após fotoexcitação.	9
Figura 7 – Fotogeração de cargas numa estrutura MIM. (Adaptado de [9])	9
Figura 8 – Mecanismo de fotogeração de portadores de carga em materiais orgânicos numa junção Dador-Aceitador (Adaptado de [9])	11
Figura 9 – a) Interface D/A e transferência de carga na interface e b) transporte de carga após a excitação da cadeia polimérica, em que electrões são transferidos para o material aceitador e as lacunas que ficam são transferidas ao eléctrodo.	11
Figura 10 – Diagrama exemplificativo da separação de portadores de carga num interface Dador/Aceitador entre polímeros (Dadores) e Fullerenos (Aceitadores). (Adaptado de [15])..	12
Figura 11 – Diferença fundamental entre semicondutores orgânicos e inorgânicos na geração de portadores de carga (Adaptado de [6])	13
Figura 12 – a) <i>Hopping</i> de cargas em diversas moléculas entre pseudo-poços de potencial, b) Transporte de carga entre estados localizados com uma distribuição de energia Gaussiana (Adaptado de a)[18], b)[4, 10]).....	13
Figura 13 – a) Dissociação intermolecular: após fotogeração do par electrão-lacuna, as cargas podem migrar para moléculas vizinhas se estas apresentarem uma energia de excitação menor (dissociação intermolecular), b) Dissociação intramolecular – os portadores de carga dissociam-se ao longo da cadeia polimérica em sentidos opostos.	14
Figura 14 – Diagrama de bandas de energia de um dispositivo fotovoltaico orgânico: a) Arquitectura de camada simples, b) Arquitectura de camada dupla	15
Figura 15 – a) Diagrama de bandas de energia de uma <i>bulk heterojunction</i> , b) Diagrama do dispositivo com a heterojunção e separação de cargas para os eléctrodos respectivos.....	16
Figura 16 - Estrutura química do Poly-(3,4-ethyleneioxythiophene):poly(styrene-sulfonate) - (Pedot:PSS)	17
Figura 17 – a) Estrutura química do Poly[2-methoxy-5-(2-ethylhexyloxy)-1,4-phenylenevinylene] – (MEH-PPV) da <i>American Dye Source</i> , b) Espectro de absorção (Adaptado de [50])	18
Figura 18 – Diferenças nas densidades de portadores de carga no estado neutro (0), carregado (+1) e no estado de mais baixa excitação (-1) [46].	19
Figura 19 – a) Estrutura química do [6,6]-phenyl-C61-butyric acid methyl ester (PCBM), b) Espectro de absorvância do PCBM no UV-VIS (Adaptado de [55])	20
Figura 20 – Estrutura química dos quatro solventes utilizados: a) Clorofórmio (CHCl_3), b) Tolueno ($\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$), c) Ciclohexano (C_6H_{12}), d) 1,2-Diclorobenzeno ($\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2$) (a,b,c,d retirado de [61])	20
Figura 21 – a) Diferentes zonas de radiação solar: AM 0, AM 1.0 e AM 1.5, b) Espectro de radiação solar AM 0 e AM 1.5 com as respectivas bandas de absorção da atmosfera terrestre. (Adaptado de [62])	21

Figura 22 – Representação de alguns pontos de interesse (i_{SC} , V_{OC} , $P_{Máx}$) em curvas características I-V de um dispositivo fotovoltaico em condições <i>dark</i> e iluminado em escala linear (à esquerda) e em escala de corrente logarítmica (à direita).	22
Figura 23 – Curva típica I-V dos dispositivos estudados e diagrama de bandas de energia para os diferentes regimes considerando uma estrutura MIM.....	23
Figura 24 – a) Célula solar ideal composta por fonte de corrente controlada por um díodo, b) Célula solar real incluindo resistências em série e paralelo para modelação de perdas.	25
Figura 25 – a) Zonas operacionais de extracção e recombinação de carga numa curva I-V de uma célula solar, b) Afectação das resistências em paralelo (R_p) e série (R_s) à forma da curva, reduzindo consideravelmente o factor de forma (FF) e a eficiência (η) do dispositivo.	26
Figura 26 – Diagrama de evolução de um algoritmo genético. (Adaptado de [63]).....	27
Figura 27 - Diversos passos na criação do dispositivo: a) Substrato original, b) Substrato após <i>Patterning</i> químico findo o qual se inicia o processo de limpeza anteriormente descrito, c) <i>Spin-coating</i> da camada PEDOT:PSS, d) evaporação do solvente (H_2O), e) <i>Spin-Coating</i> da camada MEH-PPV, f) evaporação do solvente, g) evaporação de Alumínio.....	29
Figura 28 - Esquema dos dispositivos produzidos: em pequena escala (à esquerda) e em ‘larga’ escala (à direita). No centro a estrutura das camadas que compõe a área activa dos dispositivos.....	30
Figura 29 - Diagrama dos níveis de energia das diversas camadas que compõem um dispositivo <i>Bulk-Heterojunction</i> com a seguinte ordem de camadas: ITO/PEDOT:PSS/MEH-PPV/PCBM/Al	30
Figura 30 – Espectros de absorção individuais - MEH-PPV [50] e PCBM [55] e espectro de fotocondutividade da blenda com uma razão de massa 1:4 respectivamente.....	31
Figura 31 – a) (à esquerda) Curvas J-V experimentais e simuladas do dispositivo 1 da série <i>Small-Area</i> : a) em condições <i>Dark</i> e Iluminação em escala semilogarítmica, b) (à direita) <i>Zoom-in</i> da zona activa no quarto quadrante da curva J-V em escala linear.	33
Figura 32 – Imagens de microscópio do dispositivo 1 da série <i>Small-Area</i> : a) Zona de visualização, b) <i>Zoom</i> 4X em que é visível a pista de alumínio e a fronteira do filme fino, c) <i>Zoom</i> 10x na fronteira do filme fino	35
Figura 33 – Imagem de AFM do dispositivo 1 da série <i>Small-Area</i> ; a) Modo <i>Current-Sensing</i> , b) Modo <i>Tapping</i>	35
Figura 34 – a) Curvas J-V experimentais e simuladas do dispositivo 2 da série <i>Small-Area</i> em condições <i>Dark</i> e Iluminação em escala semilogarítmica, b) <i>Zoom-in</i> da zona activa no quarto quadrante da curva J-V em escala linear.....	36
Figura 35 - Imagens de microscópio do dispositivo 2 da série <i>Small-Area</i> : a) Zona de visualização, b) <i>Zoom</i> 4X da fronteira do filme até ao eléctrodo, c) <i>Zoom</i> 10x junto ao eléctrodo de Alumínio.	37
Figura 36 – Imagem de AFM do dispositivo 2 da série <i>Small-Area</i> ; a) Modo <i>Current-Sensing</i> , b) Modo <i>Tapping</i>	37
Figura 37 - a) Curvas J-V experimentais de quatro dispositivos <i>Small-Area</i> sob Iluminação em escala semilogarítmica, b) <i>Zoom-in</i> da zona activa no quarto quadrante da curva J-V em escala linear.....	38
Figura 38 – Esquema da configuração experimental utilizada para operação das quatro células em Paralelo	39
Figura 39 - a) Curvas J-V experimentais e simuladas das quatro células (<i>Small-Area</i> em paralelo) em condições <i>Dark</i> e Iluminação em escala semilogarítmica, b) <i>Zoom-in</i> da zona activa no quarto quadrante da curva J-V em escala linear.	39
Figura 40 – Gráfico do decréscimo da densidade de corrente de curto-circuito das quatro células em operação paralela em função do tempo. O instante em que a produção decai ($1/e$) do valor inicial ($t=0$) é em $t=162.628$ (s)	40
Figura 41 - a) Curvas J-V experimentais e simuladas das quatro células (<i>Small-Area</i> em paralelo) em condições <i>Dark</i> e Iluminação em escala semilogarítmica, b) <i>Zoom-in</i> da zona activa no	

quarto quadrante da curva J-V em escala linear. Ambas as figuras foram medidas 5 dias após a primeira medição.	41
Figura 42 – a) Curvas J-V experimentais e simuladas do dispositivo Large Area em condições <i>Dark</i> e Iluminação em escala semilogarítmica, b) <i>Zoom-in</i> da zona activa no quarto quadrante da curva J-V em escala linear.	42
Figura 43 - Imagens de microscópio do dispositivo <i>Large-Area</i> : a) Zona de visualização, b) <i>Zoom</i> 4X da fronteira do filme até ao eléctrodo, c) <i>Zoom</i> 10x junto ao eléctrodo de Alumínio.	43
Figura 44 – Gráfico do decaimento da densidade de corrente em curto-circuito da célula <i>Large-Area</i> em função do tempo. Por interrupção precoce do processo de aquisição dos restantes dados experimentais, utilizou-se o ajuste efectuado para se obter o tempo esperado de vida.	43
Figura 45 - Imagens de microscópio do dispositivo com Tolueno da série <i>Large-Area</i> : a) Fotografia geral do dispositivo e do filme depositado, b) <i>Zoom</i> 4X da área activa do filme entre ânodo e cátodo, c) <i>Zoom</i> 10x, d) <i>Zoom</i> 40x.	44
Figura 46 - Imagens de microscópio do dispositivo com Ciclohexano da série <i>Large-Area</i> : a) Fotografia geral do dispositivo e do filme depositado, b) <i>Zoom</i> 4X da área activa do filme entre ânodo e cátodo, c) <i>Zoom</i> 10x, d) <i>Zoom</i> 40x.	45
Figura 47 - Imagens de microscópio do dispositivo com Tolueno da série <i>Large-Area</i> : a) Fotografia geral do dispositivo e do filme depositado, b) <i>Zoom</i> 4X da área activa do filme entre ânodo e cátodo, c) <i>Zoom</i> 10x, d) <i>Zoom</i> 40x.	45

Introdução

A miniaturização de diversas tecnologias optoelectrónicas actuais, tem sido cada vez mais puxada ao limite físico dos materiais semicondutores, ao ponto de se deixar de ter um material bulk e passar-se a ter o mesmo comportamento operacional mas recorrendo apenas a pequenas moléculas [1].

Partindo deste conceito, uma nova área de investigação paralela à electrónica convencional surgiu – electrónica orgânica – e tem ganho cada vez mais importância no panorama actual da investigação científica, marcando uma crescente presença em produtos electrónicos de consumo.

O grande valor desta nova área de investigação deve-se à facilidade em alterar propriedades electrónicas dos materiais com recurso à síntese química, propriedade esta extremamente importante no desenvolvimento dos primeiros OLEDs (*Organic Light Emitting Diode*) e extremamente apetecível para a indústria de ecrãs. Esta engenharia das propriedades dos materiais permitiu assim construir materiais específicos para aplicações específicas com propriedades específicas.

Polímeros semicondutores deram origem a células solares fotovoltaicas baseadas em materiais orgânicos (3^a geração), e são materiais processados de maneira muito diferente dos semicondutores cristalinos. O facto de serem facilmente processados em fase líquida é extremamente apelativo, pois torna o processo facilmente escalonável a largas áreas e permite a utilização de técnicas tradicionais ‘*low-cost*’ na sua produção, consumindo menos energia e requerendo menos processamento do que as típicas células baseadas em Silício exigem. Mas as vantagens vão além da técnica de fabrico: dispositivos extremamente leves e finos (<1mm de espessura), de fácil processamento, podem ser aplicados em substratos flexíveis e sofrer deformações mecânica e como tal serem largamente implementados em superfícies curvas ou irregulares.

No entanto existem alguns problemas por ultrapassar, nomeadamente a estabilidade dos dispositivos, o tempo de vida, a elevada aleatoriedade molecular e a baixa mobilidade de portadores de carga face - entre outras características descritas no presente trabalho - o que impõe algumas limitações na sua adopção como alternativa à electrónica comum. A electrónica orgânica não deve ser assim vista como uma tecnologia para substituir e competir com a tradicional (baseada em Silício) mas sim para complementar e estender as suas capacidades.

No presente trabalho foi feita uma pequena comparação entre semicondutores orgânicos e inorgânicos por forma a identificar as principais diferenças entre estes materiais. Uma introdução genérica sobre semicondutores inorgânicos e a junções metal-semicondutor é efectuada no Capítulo 1 abordando processos de transporte de carga nas interfaces.

No Capítulo 2 é feita uma introdução aos semicondutores orgânicos, de onde surgem as suas propriedades semicondutoras e respectivas bandas de energia. Foi estudado a formação de excitações devido à fotoexcitação dos materiais, e de como estes se difundem num interface Dador/Aceitador, considerando que os dispositivos produzidos no

intuito deste trabalho são do tipo *Bulk-heterojunction*. O transporte de carga entre este tipo de materiais foi também abordado com o intuito de perceber a relativa baixa mobilidade dos portadores de carga e como estes se movimentam nos materiais que compõem a estrutura dos dispositivos produzidos.

O Capítulo 3 refere algumas arquitecturas existentes já estudadas em trabalhos anteriores ao presente, nomeadamente dispositivos de camada simples e dupla e a que foi utilizada no âmbito de todo este trabalho: dispositivos do tipo *Bulk-Heterojunction*.

Os materiais utilizados para construção das diferentes camadas que compõem os dispositivos encontram-se no Capítulo 4, juntamente com uma breve descrição destes, diferentes aplicações e inclusive algumas propriedades físicas destes, nomeadamente zonas de absorção espectral, considerando que estes serão utilizados para absorver fótons. Os solventes para solubilizar estes materiais encontram-se também referenciados.

A caracterização tipicamente efectuada a dispositivos fotovoltaicos, respectivas figuras de mérito, e medições de tempos de vida encontram-se descritas no Capítulo 5.

O circuito equivalente resultante do fabrico destes dispositivos (Capítulo 6) permite obter informação sobre o comportamento eléctrico deste, e parâmetros de qualidade de fabrico, eficiências, resistências associadas, entre outros.

Ajustes efectuados aos modelos descritos no Capítulo 6, encontram-se descritos no Capítulo 7. Recorreu-se à utilização de algoritmos evolutivos (genéticos) por forma a efectuar o melhor ajuste possível. Recorrendo a um método de optimização por *simplex*, e utilizando o método dos mínimos quadrados na função de erro, foi possível optimizar a procura pelo melhor ajuste possível que as equações modeladas em circuitos inorgânicos permitiam.

O trabalho experimental desenvolvido foi descrito no Capítulo 8, e os resultados e discussão encontram-se no Capítulo 9.

1. Sistemas Fotovoltaicos

1.1. Semicondutores Inorgânicos

1.2. Junção P-N

Este tipo de dispositivos baseia-se no fabrico de semicondutores com diferentes condutividades. A alteração da condutividade dos materiais utilizados pode obter-se a partir da dopagem com diversos tipos de impurezas em que semicondutores dopados com impurezas dadoras são denominados de semicondutores tipo-n e os dopados com impurezas aceitadoras, são denominados semicondutores tipo-p. Estes dois materiais em contacto físico, dão origem a uma zona de depleção junto à *interface*.

A região de depleção origina a difusão de electrões em excesso na região n para a região p, deixando na região n dadores ionizados (carga positiva). Analogamente, as lacunas em excesso na região p transitam para a região n ficando na região dadores ionizados (carga positiva). Como resultado ocorre a formação de um campo eléctrico que remove todas as cargas móveis deixando a região de depleção sem portadores de carga livres. O campo eléctrico gerado opõe-se à difusão de portadores e origina assim uma nova corrente (corrente de deriva) em que lacunas do lado n se deslocam para o lado p e os electrões do lado p para o lado n. Do contacto resultam assim quatro correntes na junção P-N (Figura 1):

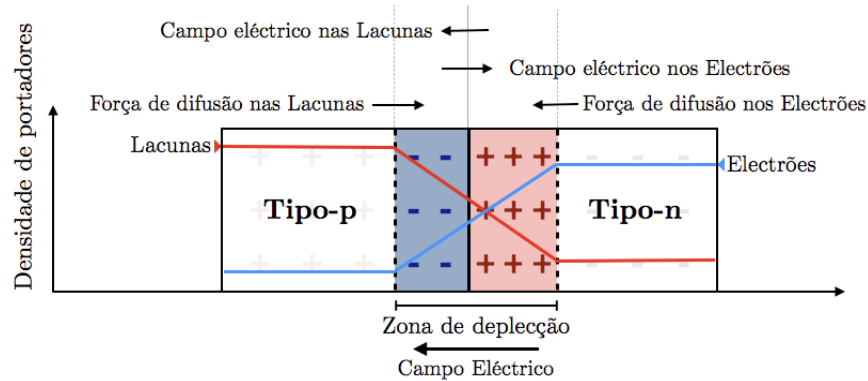


Figura 1 – Junção P-N e zona de depleção. (Adaptado de [2])

No equilíbrio, as correntes de difusão para ambos os tipos de portadores de carga são iguais (embora com sinais opostos) resultando assim numa corrente total nula. A junção causa assim uma diferença de potencial V_{bi} (*built-in voltage*) [3]:

$$V_{bi} = \left(\frac{K_B T}{q} \right) \cdot \ln \left(\frac{N_A N_D}{n_i^2} \right) \quad \text{Eq. 1}$$

em que K_B é a constante de Boltzman, T a temperatura, q a carga elementar do electrão, N_A a concentração de aceitadores, N_D a concentração de dadores e n_i a concentração intrínseca de portadores.

A polarização nos terminais destes dispositivos afecta o seu comportamento eléctrico. Quando a barreira é polarizada directamente (tensão positiva no lado p e tensão negativa no lado n), a barreira de potencial da junção é diminuída, aumentando as correntes de difusão na junção e permite ao dispositivo (também chamado de díodo) a operação em polarização directa (condução de corrente). Em polarização inversa a zona de depleção aumenta e obtém-se assim um díodo inversamente polarizado. A corrente existente nesta polarização é muito reduzida pelo que se aproxima de zero (não-condução).

O funcionamento de uma junção PN como dispositivo fotovoltaico advém de dois processos:

- O primeiro consiste na absorção dos fotões incidentes para gerar pares electrão-lacuna o que ocorre se a energia destes fotões for superior à energia da banda proibida (*gap*) na junção. O excitão é um estado metaestável que existe apenas durante um determinado período de tempo, no fim do qual este recombina não existindo geração de fotocorrente.
- O segundo processo consiste na captura de carga pela junção antes da recombinação ocorrer. A separação dos portadores gerados deve-se à acção do campo eléctrico da junção, que separa os portadores espacialmente. Estes são posteriormente difundidos no dispositivo para os eléctrodos gerando assim corrente eléctrica.

Um excitão gerado fora da zona de depleção – e estando este a uma distância superior ao comprimento de difusão – a probabilidade de o excitão ser colectado pela junção é muito reduzida e este acaba assim por recombinar.

1.3. Junções Metal – Semicondutor

A junção de um metal com um material semicondutor origina a formação de uma barreira na interface entre estes dois materiais. Desta junção e dependendo do tipo de semicondutores e metais utilizados, surgem diferentes propriedades a nível de condução de corrente e capacitância.

Utilizando como referência um semicondutor do tipo-n (Figura 2), este contém um nível de Fermi mais próximo da banda de condução.

No processo da junção destes materiais, as cargas fluem do semicondutor para o metal até se estabelecer o equilíbrio térmico entre estes com ambos os níveis de Fermi a alinharem-se. Relativamente ao nível de Fermi do semicondutor, este irá diminuir numa quantidade igual à diferença entre as duas funções de trabalho existentes (do metal e semicondutor).

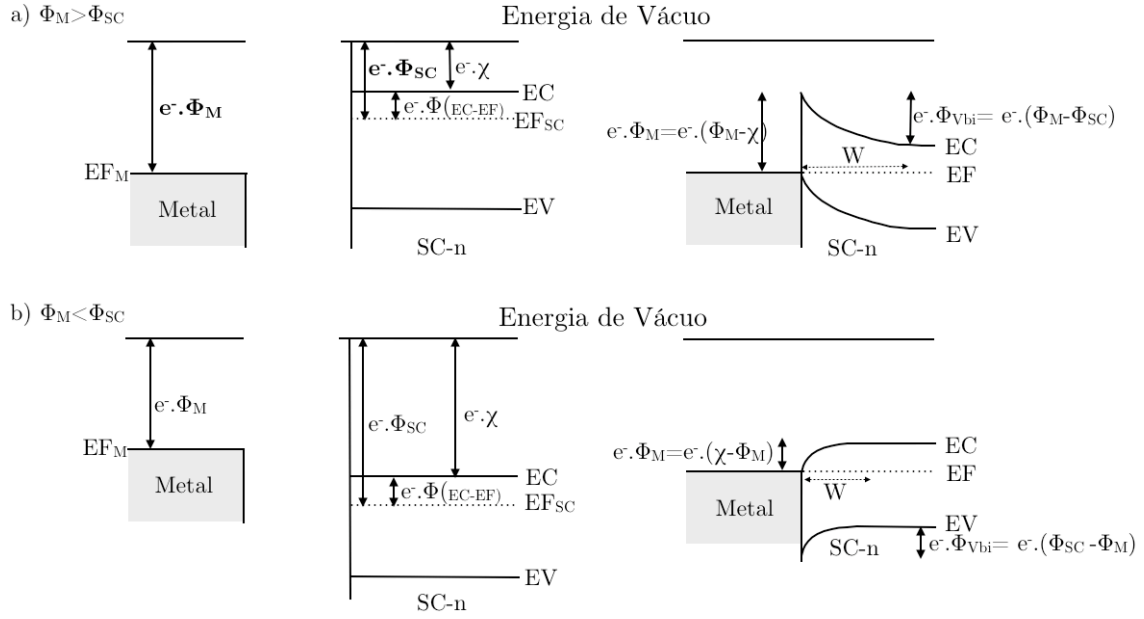


Figura 2 - Junção Metal-Semicondutor (tipo n) antes do contacto e após equilíbrio para diferentes funções de trabalho. (Adaptado de [3])

Desta forma, as bandas de condução e valência junto à junção ‘curvam-se’ (Figura 2b). Isto verifica-se pois o nível de Fermi do semicondutor é superior ao nível de Fermi do metal, logo os electrões vão transitar do semicondutor para o metal, deixando o semicondutor com uma densidade de níveis n inferior junto à interface. A curvatura verificada causa na interface o afastamento da banda de condução do nível de Fermi e surge assim uma barreira de depleção no semicondutor (Schottky) - convencionam-se que esta barreira é aproximadamente nula nos metais.

A passagem de electrões do semicondutor para o metal encontrar-se-à condicionada por uma barreira, conferindo-lhe um comportamento rectificador que quando polarizado directamente, irá diminuir a altura da barreira de Schottky facilitando a passagem de carga na junção. A polarização inversa origina a situação oposta em que o aumento da barreira causa um aumento da zona de depleção impedindo a passagem de electrões do semicondutor para o metal. A mesma análise pode aplicar-se no caso de um semicondutor do tipo-p de forma análoga.

1.4. Transporte de carga em Junções Metal - Semicondutor

Neste tipo de junção o transporte de carga é efectuado por portadores de carga maioritários – ao invés das junções p-n onde se deve aos portadores de carga minoritários – existindo cinco processos de transporte quando a junção se encontra em polarização directa (Figura 3):

- 1) Emissão termiônica de electrões por parte do semicondutor sobre a barreira de potencial (em semicondutores a operar à temperatura ambiente ($T \approx 300K$) com um nível de dopagem moderado ($N_D \leq 10^{17} \text{cm}^{-3}$)), processo

este que descreve adequadamente o transporte de carga em semicondutores com portadores de carga de elevada mobilidade (Silício (Si) e Arseneto de Gálio (GaAs) [3];

- 2) *Tunneling* de electrões através da barreira de potencial (em semicondutores altamente dopados). A baixas temperaturas, num contacto óhmico de um metal com um semiconductor degenerado, este é o processo dominante de transporte de carga;
- 3) Recombinação na região espacial de carga, processo este idêntico à recombinação em junções p-n;
- 4) Difusão de electrões pela região de deplecção, aplicável a semicondutores que apresentem portadores de carga de baixa mobilidade;
- 5) Difusão de lacunas por parte do metal para o semiconductor;

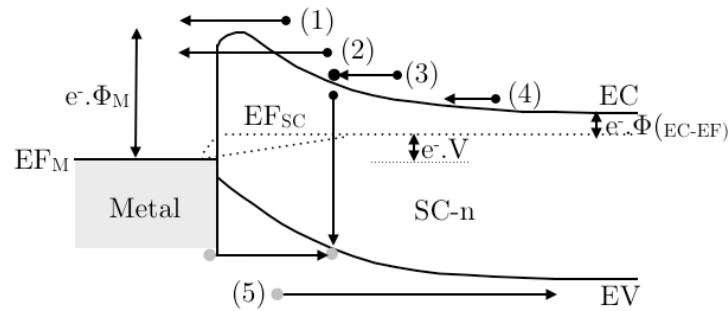


Figura 3 - Processos de transporte de carga numa junção Metal-SC após o contacto (Adaptado de [3])

A existência de um campo eléctrico elevado na junção metal-semiconductor pode de igual forma originar correntes de fuga na interface ou ocorrer fuga de corrente devido a *traps* existentes nesta [3].

2. Semicondutores Orgânicos

2.1. Bandas de Energia

Propriedades semicondutoras nos polímeros foram descobertas quando se dopou (acidentalmente) Poliacetileno com concentrações elevadas de iodo [4]. A dopagem do Poliacetileno alterou o seu comportamento de isolador para condutor, efeito este que ainda não tinha sido observado em polímeros. Este incidente foi o ponto de partida para que propriedades condutoras e semicondutoras noutros polímeros tenham sido descobertas posteriormente.

Polímeros orgânicos têm na sua constituição molecular átomos de carbono e são tipicamente estruturados com ligações alternadamente simples e duplas (Figura 4a). Dos quatro electrões de valência do carbono, três destes irão estabelecer ligações com outros três átomos vizinhos. Apenas um electrão não participa no processo de hibridização e permanece na orbital p_z , perpendicular ao plano definido pelas ligações σ (Figura 4b). As orbitais p_z de outros átomos vizinhos sobrepõe-se e formam assim ligações π ao longo de todo o comprimento de conjugação com electrões deslocalizados.

Os electrões das ligações π apresentam mobilidades superiores aos electrões das ligações σ , e podem deslocar-se livremente entre átomos devido à sobreposição das suas orbitais a partir de, por exemplo, uma fonte de excitação óptica (Figura 4c) [5]:

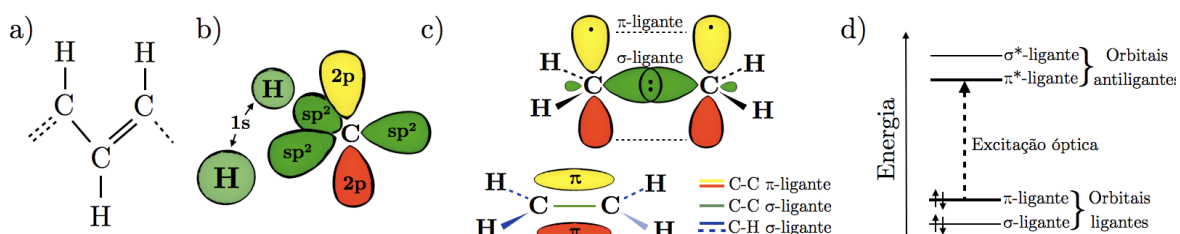


Figura 4 – a) Alternância entre ligações simples e duplas (em polímeros conjugados), b) Orbitais atômicas de Carbono e Hidrogénio, c) Interação a nível molecular: deslocalização de orbitais na formação da molécula (Adaptado de [4, 6, 7])

Como consequência da sobreposição, a banda π dividir-se-à energeticamente em duas bandas: π e π^* . Numa destas o nível mais elevado de energia que se encontra completamente preenchida – denominado de HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital) - e na outra completamente desocupada cujo nível mais baixo de energia é o nível LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital). A excitação electrónica em polímeros conjugados ocorrem entre transições π - π^* (Figura 4d) com um gap tipicamente próximo de 2eV ($\lambda \approx 620\text{nm}$) o que em comparação a dispositivos inorgânicos conhecidos (Silício $\approx 1.1\text{eV}$) significa que grande parte da radiação compreendida entre o vermelho e o infra-vermelho não será utilizada para produção de energia. De igual forma, radiação energeticamente elevada dissipa-se no dispositivo sob a forma de calor (Figura 5) [4, 8].

A fraca sobreposição entre a área espectral de absorção dos polímeros fotocondutores e o espectro solar à superfície continua a ser um problema significativo na eficiência de dispositivos fotovoltaicos orgânicos.

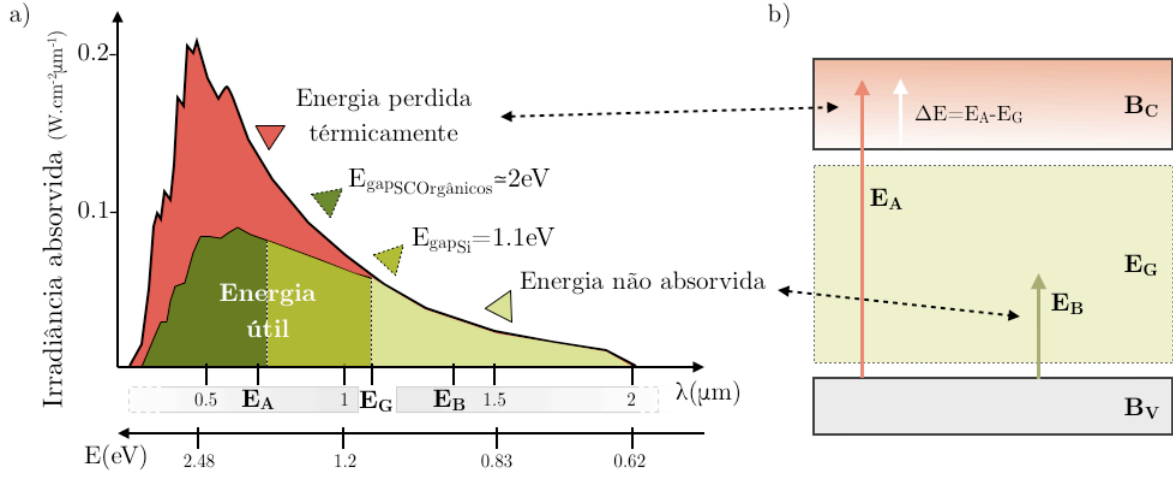


Figura 5 – Espectro solar típico e respectivas regiões de interesse e perdas energéticas. (Adaptado de [9])

O transporte de carga em polímeros conjugados diverge do conceito de bandas de energia onde circulam portadores de carga livres, para passarem a ser considerados estados localizados em que as cargas são transportadas através de processos de *hopping* entre cadeias poliméricas. Torções, deformações, enrolamentos entre cadeias conjugadas, são efeitos que promovem o *hopping* de cargas, embora a absorção de luz em materiais orgânicos não resulte directamente em cargas livres mas sim num estado excitado de carga neutra (excitação).

2.2. Fotogeração de excitações

Portadores de carga em dispositivos orgânicos surgem a partir de determinadas entidades fotogeradas ou estados excitados: excitações e polarões.

Um excitação (ou estado excitado) é uma quasi-partícula com tempo de vida limitado ($\approx ns$) composta por um par electrão-lacuna (em que a lacuna identifica o nível desocupado pelo electrão excitado) (Figura 6a).

Polarões são cargas (electrão ou lacuna) juntamente com a polarização espacial de carga que estas geram localmente. Em polímeros orgânicos ambos electrões e lacunas encontram-se fortemente localizados e geram uma polarização local do ambiente à sua volta (Figura 6b) podendo ser vistos como polarões negativos e positivos respectivamente.

Enquanto que redes cristalinas não sofrem afectação estrutural pela existência de uma carga local devido à rigidez destas – e porque se tratam de portadores fortemente deslocalizados – num material orgânico os mesmos portadores podem causar sérias deformações a nível molecular.

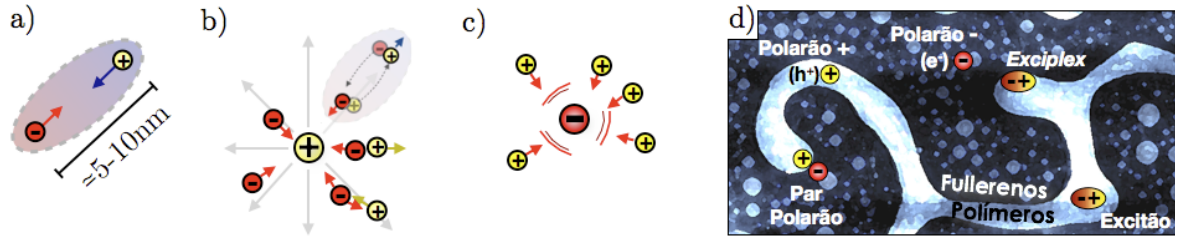


Figura 6 – a) Excitão composta por um par electrão-lacuna e forças de ligação, b) Polarão positivo e re-arranjo do ambiente eléctrico na sua proximidade, c) *Self-trapping* de um polarão negativo, d) diferentes portadores de carga em diversas interfaces após fotoexcitação.

A desordem molecular afecta seriamente o transporte de carga devido a potenciais acumulações de carga em certas zonas da rede. O aumento de zonas espacialmente carregadas podem originar um fenómeno de *self-trapping* (Figura 6c) nos portadores de carga reduzindo a sua mobilidade pela rede molecular, aumentando fortemente a probabilidade de recombinação.

Um par polarão (Figura 6d) é composto por um polarão positivo e negativo que se encontram coulombicamente ligados embora espacialmente em moléculas diferentes. Estes representam um passo intermédio imediatamente antes de se propagarem na interface D/A como portadores de carga livres perdendo a atracção entre si [10].

Exciplex's são meramente excitões que surgem na fronteira de interfaces (D/A) e têm um tempo de vida tipicamente superior aos excitões - devido a estados de superfície na interface dos materiais. Os *Exciplex's* surgem quando electrões não captados pelo material aceitador acabando por recombinar na mesma molécula em que foram formados, podendo originar fotoluminescência [11].

Interfaces entre diferentes tipos de material desempenham um papel crítico - se não dominante - no funcionamento de dispositivos semicondutores orgânicos. Baseando-se numa estrutura Metal-Isolador-Metal (MIM) para fins explicativos, o surgimento de um pequeno campo eléctrico interno - devido à diferença entre funções de trabalho dos eléctrodos - permite a dissociação dos excitões fotogerados (Figura 7).

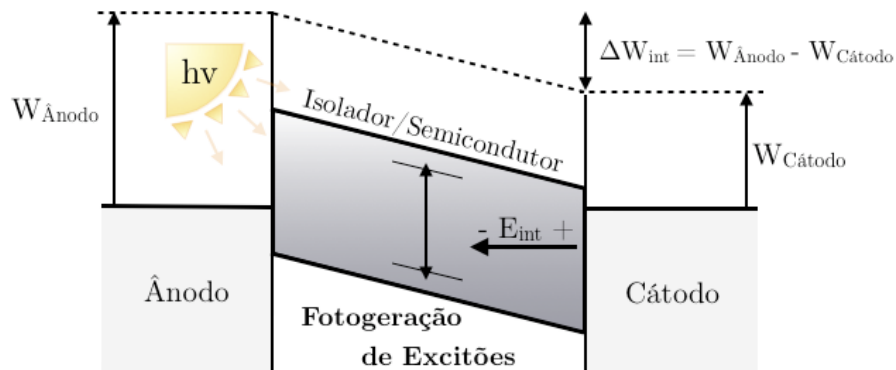


Figura 7 – Fotogeração de cargas numa estrutura MIM. (Adaptado de [9])

Uma vez que a função de trabalho do dispositivo é dada pela diferença entre a função de trabalho dos eléctrodos utilizados, ($\Delta W_{\text{int}} = \Delta W_{\text{Ánodo}} - \Delta W_{\text{Cátodo}}$), o campo eléctrico gerado auxilia a separação de carga.

Electrões e lacunas que não tenham sido separados irão eventualmente recombinar-se. A recombinação destes dois tipos de portadores de carga é apenas uma reacção química de um electrão com uma lacuna em que ambos deixam de existir como cargas individuais. A conservação de momento e energia requer a existência de outras partículas neste processo: recombinações radiativas originam a emissão de fotões, enquanto que recombinações não-radiativas originam fonões (vibrações da estrutura molecular). Assim, a razão de recombinação de electrões e lacunas é sempre a mesma, uma vez que ambos são gerados e extinguidos aos pares [12, 13].

2.3. Interfaces Dador/Aceitador

Conforme será posteriormente descrito, um dos métodos mais eficientes na geração de portadores de cargas livres é através de um interface Dador/Aceitador (D/A).

Os mecanismos que levam à geração de carga nestas interfaces podem ser observados na Figura 8 e encontram-se descritos nos seguintes passos:

- (1) Absorção de Fotões ($\eta_{\text{Absorção}}$) – A luz incidente gera pares electrão-lacuna no material dador do tipo p (devido às transições electrónicas dos níveis π -HOMO para os níveis π^* -LUMO)
- (2) Geração de excitões – A geração de um par electrão-lacuna origina um estado excitado com um tempo de vida finito. Este estado (excitão) consiste num par electrão-lacuna ligados entre si por uma energia ($E_{\text{excitão}}$) (inferior à energia da banda de gap formada pelos níveis HOMO (valência) e LUMO (condução)). Sendo E_{Gap} a energia da banda de gap, então a energia de ligação do excitão dada por $E_{\text{gap}} - E_{\text{excitão}}$ é de cerca de 0.1 a 0.3eV em materiais orgânicos.
- (3) Difusão de Excitões ($\eta_{\text{Difusão}}$) – O excitão difunde-se no interior do material dador enquanto o processo de recombinação (do par electrão-lacuna que o constituem) não ocorre.
- (4) Dissociação de Excitões ($\eta_{\text{Dissociação}}$) – Ou separação de lacunas/electrões - ocorre quando o cumprimento de difusão é longo o suficiente para o excitão encontrar um campo eléctrico. Este campo pode ser gerado na interface Dador/Aceitador – assumindo que o nível LUMO do aceitador é inferior ao estado excitado do excitão e da banda de condução do material dador. Para que isto se verifique, a condição $E_{\text{excitão}} > E_{\text{ionização [A]}} - \chi_{\text{Afinidade [A]}}$ tem que ser satisfeita, em que $E_{\text{excitão}}$ é a energia do excitão, $E_{\text{ionização[A]}}$ é a energia de ionização do material aceitador e $\chi_{\text{Afinidade[A]}}$ é a afinidade electrónica do material aceitador.
- (5) Transporte de carga para os eléctrodos ($\eta_{\text{T.electrodos}}$) – Este ocorre com a carga a passar de molécula em molécula (*hopping*). A existência de barreiras (*traps*) e/ou defeitos na rede molecular depositada podem diminuir a mobilidade dos portadores de carga.

- (6) Captura de carga nos eléctrodos ($\eta_{C.Carga}$) – Para que a colecção de carga seja o mais eficiente possível, as seguintes condições devem ser verificadas:
 $E_{(Fermi) \text{ Cátodo}} < E_{(LUMO) \text{ Aceitador}}$ e $E_{(Fermi) \text{ Ânodo}} > E_{(HOMO) \text{ Dador}}$

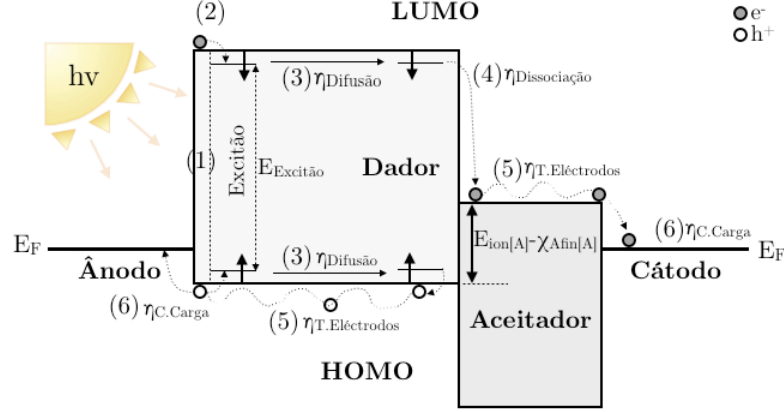


Figura 8 – Mecanismo de fotogeração de portadores de carga em materiais orgânicos numa junção Dador-Aceitador (Adaptado de [9])

Com todo o processo de geração de carga desde a formação de excitões à colecção de carga nos eléctrodos, é possível calcular a eficiência total do dispositivo fotovoltaico (η_{Total}) ponderando a contribuição de cada parâmetro no processo de geração de carga [9]:

$$\eta_{Total} = \eta_{Absorção} \cdot \eta_{Difusão} \cdot \eta_{Dissociação} \cdot \eta_{T.eléctrodos} \cdot \eta_{C.Carga} \quad \text{Eq. 2}$$

Os materiais utilizados neste tipo de interfaces têm que conter propriedades distintas no que respeita à afinidade electrónica, assim como ao potencial de ionização. Como tal, materiais com afinidade electrónica superior actuam como aceptadores de electrões na banda de condução enquanto que os de potencial de ionização menor, actuam como aceitador de lacunas da banda de valência do material aceitador (Figura 9).

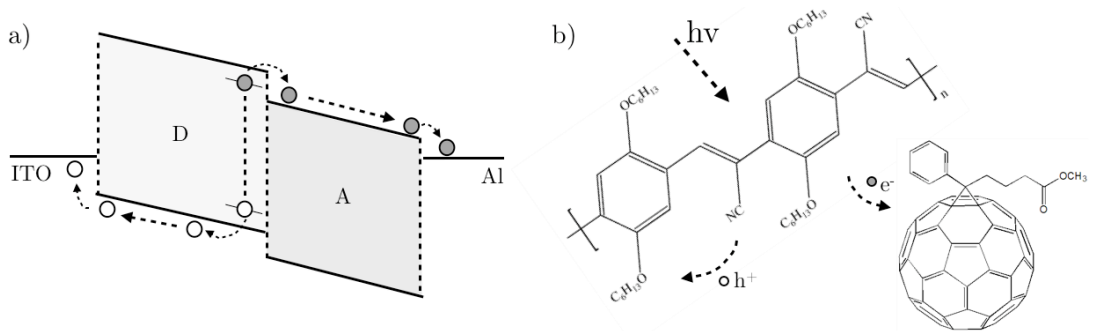


Figura 9 – a) Interface D/A e transferência de carga na interface e b) transporte de carga após a excitação da cadeia polimérica, em que electrões são transferidos para o material aceitador e as lacunas que ficam são transferidas ao eléctrodo.

Com este tipo de interface (Figura 9a), o *offset* entre o potencial de ionização e a afinidade electrónica deve ser suficientemente grande para que o campo eléctrico resultante possa ser superior à força de ligação do exciton (que é tipicamente ~ 0.3 eV)

evitando que este recombine na própria interface [14]. O par electrão-lacuna gerado a partir da dissociação do excitão na interface pode quebrar a energia de ligação e originar portadores de carga livres com um campo eléctrico dependente da taxa separação (k_D) ou decair para o estado fundamental a uma taxa constante de decaimento (k_F) (Figura 10).

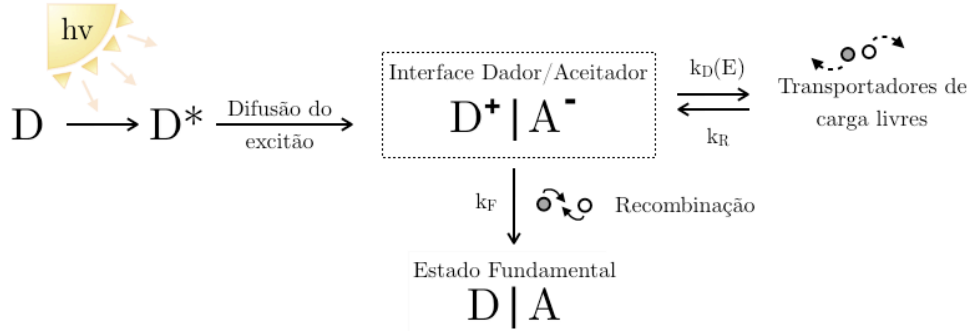


Figura 10 – Diagrama exemplificativo da separação de portadores de carga num interface Dador/Aceitador entre polímeros (Dadores) e Fulerenos (Aceitadores).

(Adaptado de [15])

Uma geração bem sucedida de portadores de carga livres não significa que estes sejam extraídos do dispositivo, podendo ser capturados por um par electrão-lacuna que se encontre ainda com uma energia de ligação, originando assim nova recombinação (k_R). O decaimento (K_F) ocorre principalmente através de recombinações não-radiativas assistidas por fónões [15].

É necessário compreender que neste tipo de materiais a transferência de electrões é considerada puramente ‘virtual’, pois o estado de ionização completo (D^+A^-) dos materiais nunca chega a ser atingido [16].

2.4. Transporte de Carga

Materiais orgânicos requerem considerações diferentes dos análogos inorgânicos. A aplicação de um campo eléctrico paralelo ou perpendicular nos materiais, impulsiona as cargas para os eléctrodos de carga oposta.

O transporte de carga entre os estados deslocalizados nas cadeias poliméricas requer algum auxílio externo. O baixo coeficiente dieléctrico dos materiais orgânicos ($\epsilon_{org} \cong 2 - 4$) comparado ao de vários semicondutores inorgânicos ($\epsilon_{inorg} > 10$) e a fraca sobreposição das orbitais moleculares do mesmo tipo resulta em estados excitados fortemente restringidos com energias de ligação de $\sim 0.1\text{eV}$ a $\sim 1\text{eV}$ [8, 17]. As energias de ligação típicas dos pares electrão-lacuna gerados à temperatura ambiente em semicondutores inorgânicos ocorrem tipicamente abaixo de $K_B T$ ($\Delta E \cong 25\text{meV}$, 2.41kJ/mol) pelo que portadores de carga livres podem ser simultaneamente fotogerados devido a dissociação térmica (Figura 11).

Ao mesmo tempo, a energia de ligação dos excitões para materiais orgânicos ($\Delta E \cong 300\text{meV}$, 28.95kJ/mol) é em muito superior à dos inorgânicos, o que resulta na geração de excitões ‘mais estáveis’ [8, 17].

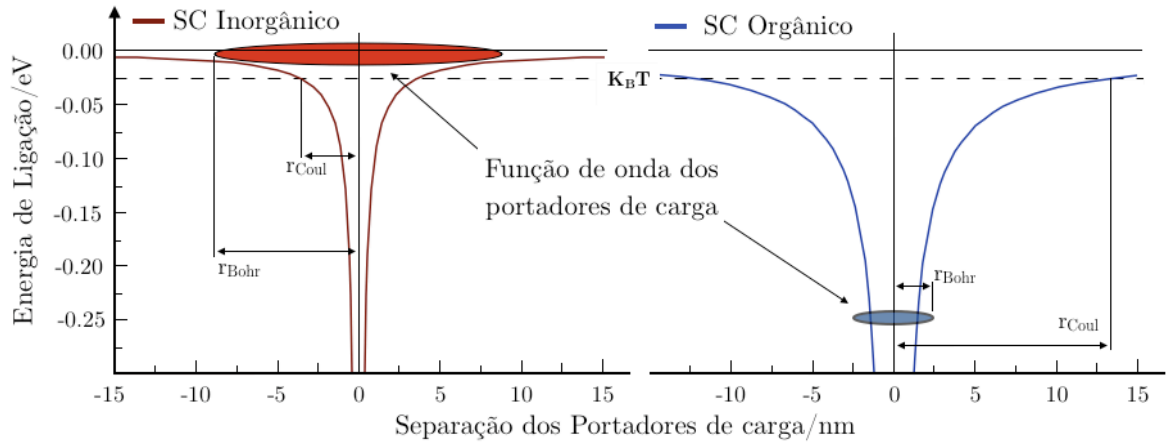


Figura 11 – Diferença fundamental entre semicondutores orgânicos e inorgânicos na geração de portadores de carga (Adaptado de [6]).

A partir da Figura 11, assumindo que o par electrão-lacuna é gerado a 0nm, observa-se que nos semicondutores inorgânicos, os portadores de carga livres gerados têm uma função de onda que se estende para além do raio do potencial de Coulomb à energia $K_B T$. Nos orgânicos observa-se a situação inversa em que o par electrão-lacuna encontra-se electrostaticamente mais restringido e a constante dielétrica (ϵ_r) dos materiais e o raio de Bohr (r_{Bohr}) dos portadores de carga tomam valores muito diferentes [6].

Da conformação aleatória das moléculas orgânicas resulta uma sobreposição de orbitais a um certo nível. Se as funções de onda dos portadores de carga para uma dada orbital não se sobrepuserem, estes poderão apenas movimentar-se ao longo de orbitais distintas, donde resulta uma extremamente baixa mobilidade. É assim necessário considerar que as várias funções de onda dos portadores que transitam pelas diferentes moléculas se alteram constantemente durante o *charge-hopping* ao longo destas, pois orbitais diferentes encontram-se envoltas em ambientes diferentes (Figura 12a) e permitem compreender a existência de barreiras face à transferência de carga entre moléculas.

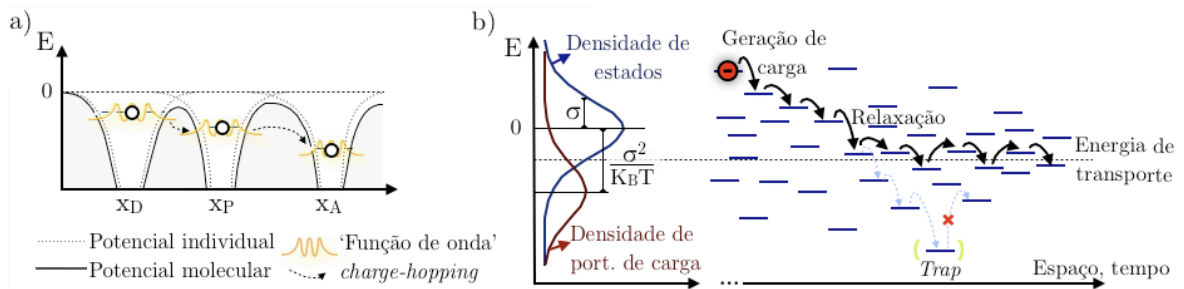


Figura 12 – a) *Hopping* de cargas em diversas moléculas entre pseudo-poços de potencial, b) Transporte de carga entre estados localizados com uma distribuição de energia Gaussiana (Adaptado de a)[18], b)[4, 10])

Uma transferência de energia entre moléculas Dadoras para Aceitadoras pode ocorrer simultaneamente em moléculas intermédias (x_P) que agem como ponte de ligação entre interfaces D/A [19]. Os níveis de energia localizados disponíveis para condução podem ser modelados por uma distribuição Gaussiana com um parâmetro de largura σ associado

à desordem molecular [20-22] e encontram-se representado na Figura 12b). A densidade de portadores de carga encontra-se tipicamente $\sigma^2/K_B T$ abaixo do centro da densidade de estados, sendo o *hopping* efectuado num nível próximo da energia de transporte que depende principalmente da desordem molecular e da temperatura. Portadores de carga abaixo deste nível de energia não contribuem para a condutividade e relaxam a níveis mais profundos onde ficam retidos (*charge-trapping*) [4, 10, 23]. Vibrações da rede molecular (fonões) tendem a aumentar com a subida da temperatura. Embora estas vibrações reduzam o transporte entre os diversos níveis de energia, essa mesma subida de temperatura origina vias de transporte de carga paralelas mais eficientes que acabam por predominar no transporte (*hopping*) termicamente activo de polarões [24, 25].

O deslocamento irá depender do sentido em que a molécula se encontra face ao campo eléctrico gerado conforme ilustrado na Figura 13.

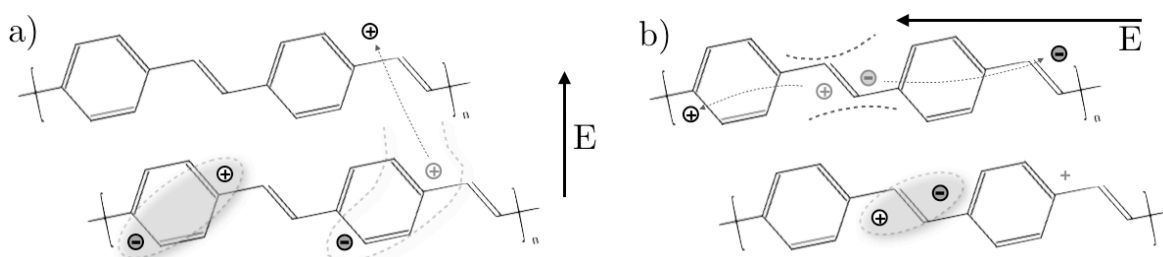


Figura 13 – a) Dissociação intermolecular: após fotogeração do par electrão-lacuna, as cargas podem migrar pra moléculas vizinhas se estas apresentarem uma energia de excitação menor (dissociação intermolecular), b) Dissociação intramolecular – os portadores de carga dissociam-se ao longo da cadeia polimérica em sentidos opostos.

A influência de um campo externo pode gerar dissociação intermolecular, em que um excitão formado numa molécula poderá transferir um dos seus portadores de carga para uma molécula vizinha se o processo lhe for energeticamente favorável. De igual forma poderá ocorrer dissociação intramolecular por parte do excitão e os portadores de carga deslocam-se (em sentidos opostos) ao longo da cadeia do polímero [4, 18, 21, 26].

3. Arquitectura de dispositivos

3.1. Dispositivos de camada simples/dupla

Na produção de dispositivos fotovoltaicos orgânicos têm vindo a ser implementadas diversas arquitecturas possuindo diferentes vantagens/desvantagens com vista a optimização da geração e colecção de carga, assim como da eficiência na geração de energia eléctrica.

Dispositivos de camada simples contêm uma camada fotoactiva “ensanduichada” entre dois eléctrodos metálicos (Figura 14a)). Estudos desenvolvidos têm revelado que este tipo de arquitectura não aparenta ter nenhuma aplicação prática devido às eficiências extremamente baixas [27].

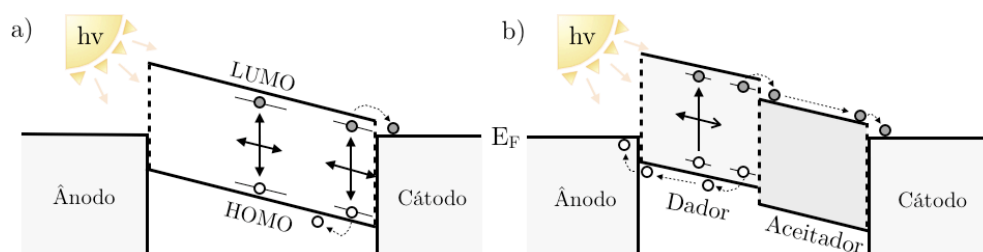


Figura 14 – Diagrama de bandas de energia de um dispositivo fotovoltaico orgânico: a) Arquitectura de camada simples, b) Arquitectura de camada dupla

A formação de excitões ocorre ao longo de toda a camada embora a dissociação destes só ocorrerá num espaço muito restrito (junto aos contactos). Excitões que não se encontrem com relativa proximidade aos contactos não são difundidos acabando eventualmente por recombinar.

Em dispositivos de camada dupla verifica-se um aumento na geração de portadores de cargas livres na região de interface entre os materiais orgânicos quando comparado ao interface metal/semicondutor orgânico dos dispositivos de camada simples. A diferença energética entre materiais Dadores (D) e Aceitadores (A) (conforme ilustrado na Figura 14b)) permite potenciar a separação de cargas reduzindo consideravelmente a recombinação das mesmas. [27].

3.2. Dispositivos *Bulk heterojunction*

Por forma a contornar a limitação apresentada pelo curto comprimento de difusão dos excitões ($\approx 5\text{-}10\text{nm}$), introduziu-se a arquitectura *Bulk heterojunction* (Figura 15). Este conceito baseia-se de igual forma na utilização de materiais com comportamento D/A difundidos entre si, alargando assim a região de captura de carga a todo o volume (*bulk*) da camada activa.

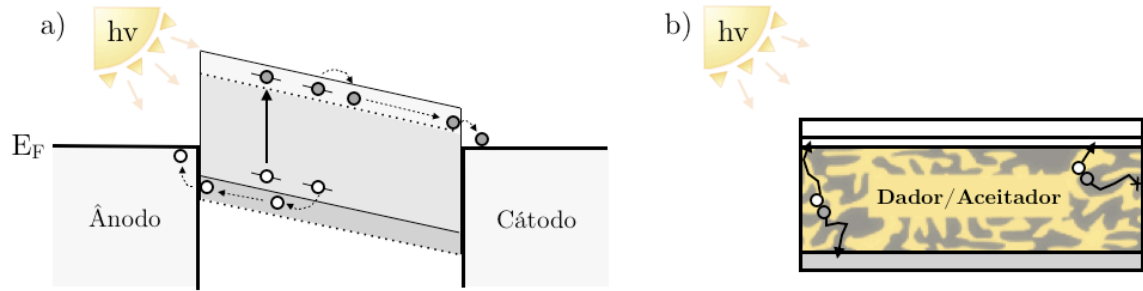


Figura 15 – a) Diagrama de bandas de energia de uma *bulk heterojunction*, b) Diagrama do dispositivo com a heterojunção e separação de cargas para os eléctrodos respectivos.

O esquema estrutural do dispositivo apresentado na Figura 15a) ilustra que a mistura de materiais leva a que os excitões se encontrem na proximidade de uma qualquer interface D/A. Desta forma a dissociação de excitões e consequente geração de carga ocorre por toda a camada da heterojunção.

Para que este processo ocorra tem que existir uma diferença nos níveis de energia dos materiais dadores e aceptadores tal como descrito nos dispositivos de dupla camada.

Fotões capturados na heterojunção excitam as moléculas dadoras levando à geração de excitões. Estes difundem-se na heterojunção e na possibilidade de encontrarem uma interface aceptadora, ocorre a dissociação do excitão ocorrendo separação de carga [27].

4. Materiais

A construção de uma *bulk-heterojunction* como camada activa envolve o uso de materiais dadores e aceitadores com as duas fases suspensas num solvente por forma a serem posteriormente depositadas por *spin-coating*. A evaporação do solvente que procede a deposição leva a uma melhor conformação das moléculas no filme fino, resultando em cadeias moleculares aleatoriamente distribuídas - pelo que algum controlo sobre a conformação ou posicionamento final das moléculas é extremamente difícil (senão impossível). O uso de diferentes razões de massa entre materiais dadores e aceitadores assim como a rápida/lenta evaporação do solvente e o próprio solvente em si influenciam significativamente a conformação final e o comportamento eléctrico dos dispositivos produzidos. Seguidamente é feita uma breve descrição dos materiais utilizados e das suas propriedades.

4.1. Poly-(3,4-ethylenedioxythiophene):poly(styrene-sulfonate) - (PEDOT:PSS)

A rugosidade superficial do ITO como ânodo nos substratos influencia o comportamento final do dispositivo. Picos elevados à superfície deste eléctrodo podem fazer com que estes se difundam pelas camadas seguintes a depositar, sendo assim propício o surgimento de curto-circuitos na camada activa [28-30] embora existam tratamentos químicos e/ou térmicos que podem controlar a rugosidade superficial do ITO [29, 31-33]. A inclusão de uma camada intermédia de PEDOT:PSS permite de certa forma diminuir alguma da rugosidade recorrendo ao *annealing* térmico para evaporação do solvente (e dependendo se lento (p.ex. 75°C) ou rápido (140°C)) permite uma 'melhor' ou 'pior' conformação das cadeias moleculares ao longo do volume da camada e algum controlo ao nível final da rugosidade superficial da camada.

A estrutura química deste material pode ser observada na Figura 16:

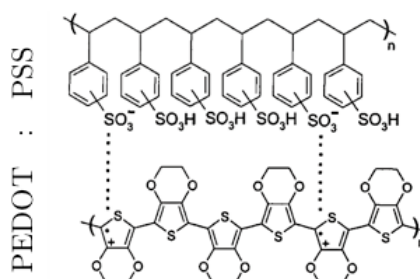


Figura 16 - Estrutura química do Poly-(3,4-ethylenedioxythiophene):poly(styrene-sulfonate) - (Pedot:PSS)

O grau de polimerização do *PEDOT* é limitado, assumido como sendo uma repetição de cerca de ≈ 20 unidades. Por si só é um material insolúvel sendo a dopagem com PSS o precursor da sua utilização na deposição de filmes finos, pois mantém as cadeias moleculares do *PEDOT* dispersas num meio aquoso.

Por si só, o *PEDOT:PSS* tem a capacidade de actuar como ânodo [34, 35] mas a baixa mobilidade de cargas em relação a óxidos metálicos (p. ex. ITO) requer que este seja utilizado como camada intermédia e não camada de contacto eléctrico reduzindo assim a rugosidade do ânodo, aumentando a função de trabalho deste e melhorando a injeção de lacunas no dispositivo [36, 37].

A adição de determinados álcoois (Sorbitol [38], Etilenoglicol [39]) à solução de *PEDOT:PSS* permite uma melhor reorientação das diversas estruturas poliméricas aquando evaporação destes, o que permite uma transferência de carga superior entre moléculas [38, 39]. Foram reportados aumentos de condutividade até três ordens de grandeza com a inclusão destes álcoois [40-42].

O *PEDOT:PSS* utilizado foi da H.C.Starck (Ref: Baytron P VP A1 4083). A função de trabalho deste material é de ≈ 5.2 eV, e trata-se de uma dispersão acídica com um pH entre 1.5 e 2.5 (T=300K) devido à dopagem do PSS.

4.2. Poly[2-methoxy-5-(2-ethylhexyloxy)-1,4-phenylenevinylene] - (MEH-PPV)

As diversas aplicações do MEH-PPV têm sido amplamente estudadas como camada activa tanto em dispositivos luminescentes (PLEDs) como em dispositivos fotovoltaicos [43-45]. Este actua como dador de electrões (polímero semiconductor do tipo-p) embora de relativamente baixa condutividade devido à fraca mobilidade dos portadores de carga quando comparado com materiais inorgânicos semicondutores [46, 47].

A massa molecular representa a soma das massas atómicas dos átomos que compõe a molécula. Tessler [48] estudou dispositivos com diferentes massas moleculares e demonstrou que o aumento da massa molecular aumenta consequentemente a mobilidade dos portadores de carga devido à formação de pequenas agregações poliméricas, agregações estas que favorecem iterações entre as orbitais π e π^* ao longo da cadeia conjugada. A quantidade de massa utilizada de MEH-PPV permite controlar características inerentes ao funcionamento do dispositivo, nomeadamente resistências em série (R_s), correntes de curto-circuito (I_{sc}), e tensões de circuito aberto (V_{oc}) [49]. A estrutura química deste polímero encontra-se representada na Figura 17a:

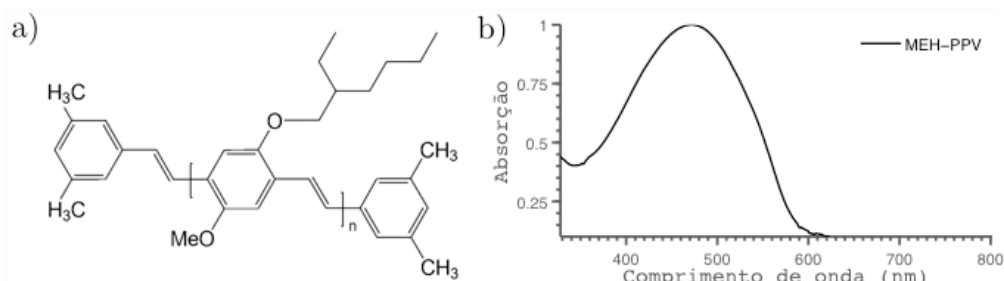


Figura 17 – a) Estrutura química do Poly[2-methoxy-5-(2-ethylhexyloxy)-1,4-phenylenevinylene] – (MEH-PPV) da *American Dye Source*, b) Espectro de absorção (Adaptado de [50])

O espectro de absorção do MEH-PPV (Figura 17b) demonstra um pico próximo dos 485nm [50, 51]. Este polímero tem sido estudado quanto às suas propriedades estruturais e ópticas, com atenção especial nas transições entre dipolos quando em estado neutro e quando polarizado [46]. Conforme se pode observar na Figura 18, os níveis de energia distribuem-se de forma diferente nos diversos estados de excitação do polímero.

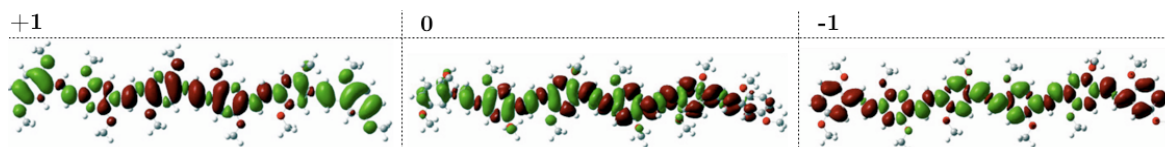


Figura 18 – Diferenças nas densidades de portadores de carga no estado neutro (0), carregado (+1) e no estado de mais baixa excitação (-1) [46].

No seu estado neutro originam, o MEH-PPV apresenta zonas alternadas com diferentes densidades de electrões e lacunas ao longo das ligações conjugadas sem qualquer transferência de carga entre monómeros.

No seu estado de carga +1/-1, as lacunas/electrões excitados residem nas cadeias finais da molécula. Uma vez que a excitação óptica origina o movimento das cargas para as extremidades do polímero, observa-se a formação de zonas distintas de acumulação de lacunas/electrões com uma densidade semelhante à de portadores de cargas livres em bandas de valência/condução [46]. A mistura de MEH-PPV com [6,6]-phenyl-C61-butyric acid methyl ester (PCBM) como material aceitador permite a este último agregar-se ao longo da cadeia polimérica para captura da carga gerada, melhorando a eficiência, reduzindo a recombinação e favorecendo o transporte de carga.

O MEH-PPV utilizado foi adquirido à *American Dye Source, Inc.* com a referência ADS100RE e é terminado com 3,5-dimethyl phenyl (DMP), utilizado tipicamente para aumentar a estabilidade química do MEH-PPV e a sua durabilidade [52].

4.3. [6,6]-phenyl-C61-butyric acid methyl ester - (PCBM)

O PCBM trata-se de um derivado do grupo dos fullerenos. Uma vez que apresenta uma boa mobilidade de lacunas ($\sim 10^{-4} \text{cm}^2/\text{V.s}$ [53]), o seu papel na inclusão da blenda MEH-PPV:PCBM é o de aceitador de electrões. A excelente melhoria na conversão de excitações em cargas em heterojunções polímero/PCBM, *gap* relativamente baixo ($\sim 1.8 \text{eV}$) e elevada mobilidade de electrões ($\sim 10^{-3} \text{cm}^2/\text{V.s}$ [53, 54]), tornam o PCBM num material ideal a utilizar em dispositivos fotovoltaicos orgânicos. A estrutura química deste fullereno encontra-se representada na Figura 19a):

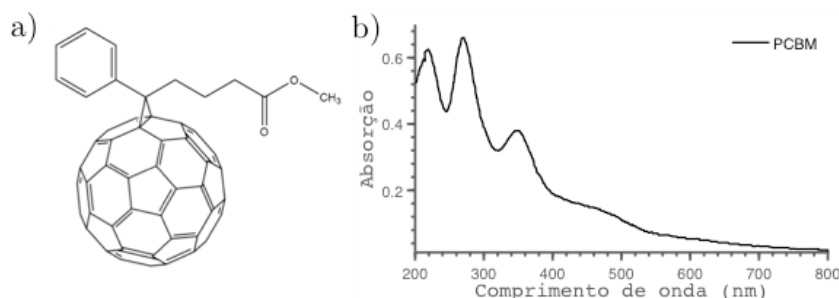


Figura 19 – a) Estrutura química do [6,6]-phenyl-C61-butyric acid methyl ester (PCBM), b) Espectro de absorção do PCBM no UV-VIS (Adaptado de [55])

Apesar de utilizado com polímeros fotosensíveis, o polímero não é o único a absorver os fótons incidentes (Figura 19b). A absorção por parte do próprio fulereno favorece a absorção da blenda polímero/fulereno na zona visível do espectro electromagnético e a sua inclusão pode reduzir até um factor de 2.5x [56] a perda de portadores de carga fotogerados [55, 57]. O *annealing* térmico das duas fases que compõem a camada activa vai optimizar a morfologia entre materiais D/A permitindo um arranjo em que a agregação do PCBM ao longo das cadeias poliméricas influencia consideravelmente a performance dos dispositivos [55, 58-60].

O PCBM utilizado foi adquirido à *American Dye Source, Inc.* com a referência ADS61BFA.

4.4. Solventes

De forma a processar os materiais utilizados para uma suspensão de fase líquida por forma a serem depositados por *spin-coating*, é necessário adicionar solventes com capacidade para solubilizar as moléculas utilizadas. Utilizaram-se assim quatro diferentes na solubilização de MEH-PPV com PCBM (Figura 20).

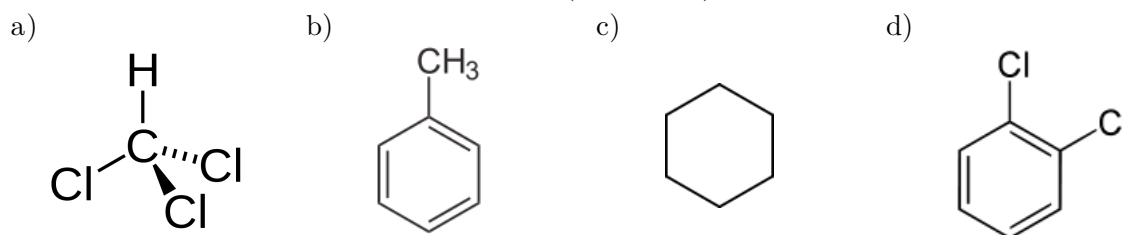


Figura 20 – Estrutura química dos quatro solventes utilizados: a) Clorofórmio (CHCl_3), b) Tolueno ($\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$), c) Ciclohexano (C_6H_{12}), d) 1,2-Diclorobenzeno ($\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2$) (a,b,c,d retirado de [61])

Cada solvente requer assim diferentes condições de processamento face às diferentes temperaturas de ebulição entre si, podendo a evaporação deste demorar uma hora a quatro, com temperaturas que podem variar desde os 50°C até aos 140°C , dependendo do solvente utilizado.

5. Caracterização de dispositivos fotovoltaicos

5.1. Condições padrão

As condições padrão de caracterização de células fotovoltaicas foram implementadas por forma a criar um *standard* de condições sob o qual estes dispositivos são testados. Isto permite comparar diferentes dispositivos sob as mesmas condições (idealmente).

Estas condições têm por base a distribuição espectral da radiação solar que atinge uma superfície plana terrestre com uma intensidade de radiação de cerca de 1000W/m^2 .

Esta radiação é parcialmente absorvida na sua passagem pelos gases presentes na atmosfera terrestre, responsáveis por algumas das linhas de absorção típicas.

A absorção depende do comprimento de massa de ar que a radiação tem que ultrapassar até atingir a superfície. Para uma espessura de atmosfera de comprimento L_0 , o percurso efectuado pela radiação (L) com um ângulo de incidência α em relação à normal da superfície terrestre, é dado por:

$$L = \frac{L_0}{\cos(\alpha)} \quad \text{Eq. 3}$$

em que L/L_0 é o coeficiente de massa de ar (*Air-Mass*) que caracteriza o espectro solar real resultante da absorção sofrida por uma camada de ar com espessura L .

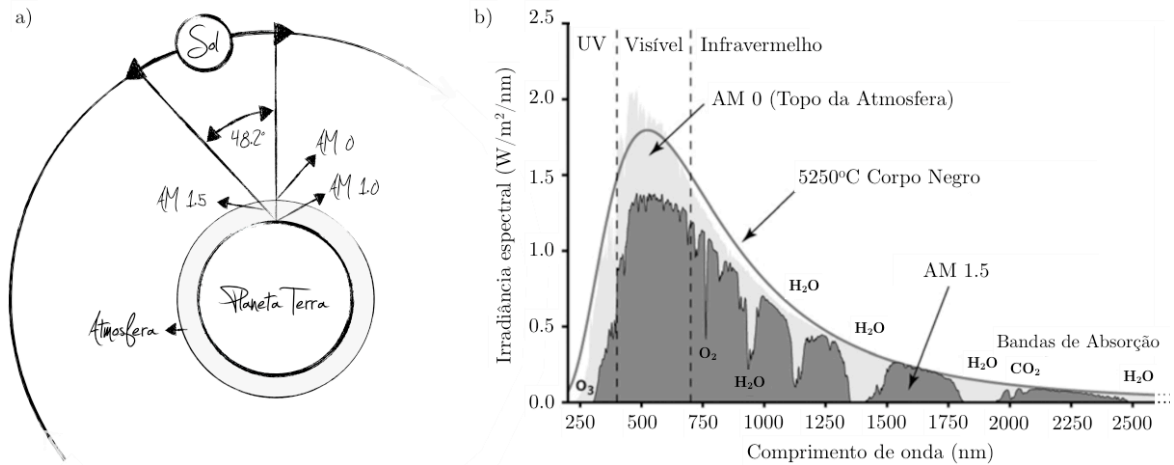


Figura 21 – a) Diferentes zonas de radiação solar: AM 0, AM 1.0 e AM 1.5, b) Espectro de radiação solar AM 0 e AM 1.5 com as respectivas bandas de absorção da atmosfera terrestre. (Adaptado de [62])

O espectro solar fora da atmosfera é designado por AM 0 e numa incidência normal à superfície designado por AM 1.0. O espectro típico AM 1.5 obtido em climas moderados a uma temperatura ambiente de 25°C que correspondem a uma incidência de radiação solar com um ângulo face à normal da superfície de 48° (Figura 21). Este último

é o tido em consideração para medição da eficiência de dispositivos fotovoltaicos em que integrando a extensão deste espectro, a potência obtida é de. $U_{E(AM1.5)} \cong 1000W/m^2$.

5.2. Curvas I-V

A partir de uma curva típica corrente – tensão é possível extrair informações relativamente à corrente de curto-circuito (i_{sc}), tensão de circuito aberto (V_{oc}), factor de forma (FF), potência máxima ($P_{máx}$) assim como a eficiência (η) na conversão de radiação visível em corrente eléctrica. Dispositivos fotovoltaicos apresentam diferentes comportamentos quando iluminados e quando em ambiente escuro (*dark*):

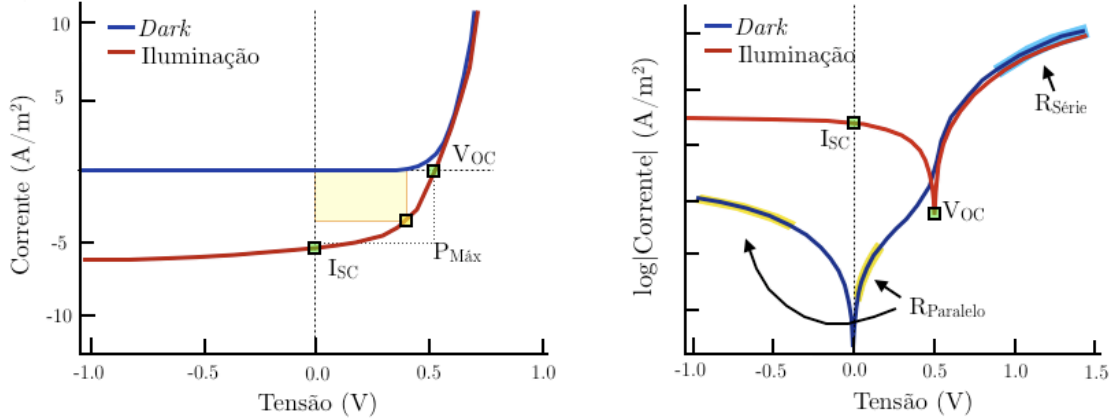


Figura 22 – Representação de alguns pontos de interesse (i_{sc} , V_{oc} , $P_{máx}$) em curvas características I-V de um dispositivo fotovoltaico em condições *dark* e iluminado em escala linear (à esquerda) e em escala de corrente logarítmica (à direita).

Sob iluminação surge a tensão de circuito aberto (V_{oc}). Com os terminais da célula em curto-circuito (ou sem qualquer carga aplicada) observa-se a corrente de curto-circuito (i_{sc}). Para uma qualquer resistência de carga que seja aplicada (R_L), a célula produz uma tensão V inferior a V_{oc} e uma corrente i tal que:

$$V = R_L \cdot i(V) \quad \text{Eq. 4}$$

sendo $i(V)$ determinado pela curva característica i - V da célula sob iluminação. Dispositivos fotovoltaicos geram energia para tensões entre 0V e V_{oc} o que corresponde ao quarto quadrante da curva I-V do mesmo (Figura 22). Neste mesmo quadrante, surge o ponto de potência máxima ($P_{máx}$) resultante do produto entre a corrente e a tensão.

Um parâmetro que permite avaliar a qualidade de forma de um dispositivo fotovoltaico é o factor de forma (*Fill-Factor* (FF)) obtido a partir de:

$$FF = \frac{P_{máx}}{V_{oc} \cdot i_{sc}} = \frac{V_{máx} \cdot i_{máx}}{V_{oc} \cdot i_{sc}} \quad \text{Eq. 5}$$

Este define a razão entre a potência máxima produzida pelo dispositivo e o limite teórico que este produziria, dado por $i_{sc}V_{oc}$.

O cálculo da eficiência do dispositivo relaciona a quantidade da potência de luz incidente face à percentagem que desta é convertida em potência eléctrica no ponto de potência máxima ($P_{máx}$):

$$\eta = \frac{P_{out}}{P_{in}} = \frac{P_{máx}}{P_{in}} = \frac{V_{máx} \cdot i_{máx}}{P_{in}} = \frac{V_{OC} \cdot i_{SC} \cdot FF}{P_{in}} \quad \text{Eq. 6}$$

Todos estes dados utilizados na caracterização de um dispositivo podem ser retirados directamente das curvas i-V obtidas. Os diversos regimes de operação quando em *Dark* e sob iluminação podem ser observados na Figura 23 de acordo com a configuração MIM. Quando não existe aplicação externa de um potencial no dispositivo, as funções de trabalho dos eléctrodos causam o surgimento de uma diferença de potencial (V_{bi}).

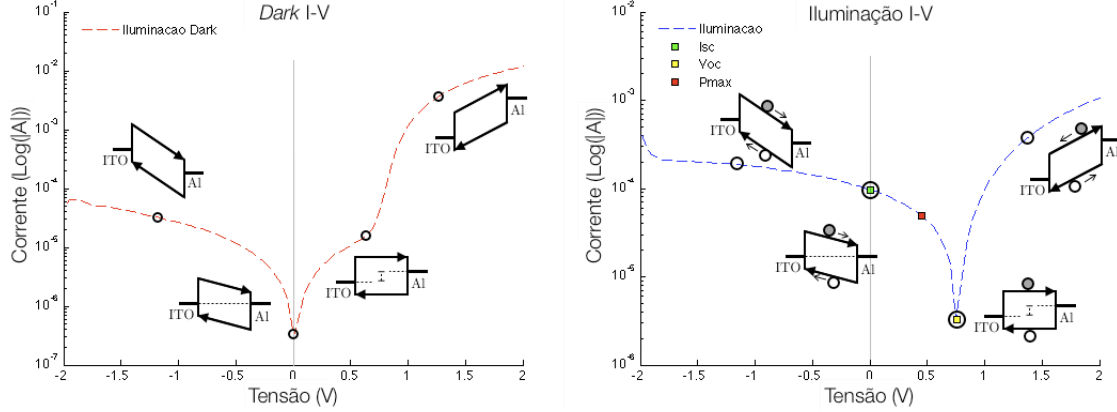


Figura 23 – Curva típica I-V dos dispositivos estudados e diagrama de energia para os diferentes regimes considerando uma estrutura MIM.

Diferentes polarizações nos eléctrodos originam diferentes regimes de funcionamento. A aplicação de uma polarização negativa leva a que a injeção de carga no dispositivo seja limitada pelas barreiras energéticas dos materiais que o compõem – devido às quais se observam correntes tão baixas. Com polarização positiva, lacunas do eléctrodo com maior função de trabalho (ITO) e electrões do eléctrodo de menor função de trabalho (Alumínio) são injectados no/s filme/polímeros semiconductor/es. Para que ocorra transporte de carga, é necessário compensar o V_{bi} interno do dispositivo o que só acontece quando existe nivelamento dos níveis de Fermi de ambos os eléctrodos (estado de *flat-band* para $V=0$). Com o aumento da polarização positiva, o transporte de carga passa a ser suportado pelo campo eléctrico, em que passando o potencial de arranque, a corrente aumenta exponencialmente e o comportamento eléctrico iguala o da rectificação de um diodo. Para elevadas tensões surge uma atenuação da corrente que flui no dispositivo, resultando tipicamente da resistência em série modelada.

5.3. Tempos de Vida

Por forma a aferir da degradação dos dispositivos produzidos, o tempo de vida destes é estimado colocando-os a operar com uma tensão nula no dispositivo ($V=0$) ao mesmo tempo que se incide luz na sua área activa. A partir destes parâmetros, a densidade de corrente de curto-circuito é medida em função do tempo e o modelo é ajustado posteriormente com recurso à Eq. 7:

$$J_{SC} = J_{SC0} \cdot e^{(-t/\tau)} \quad \text{Eq. 7}$$

onde J_{SC0} representa a densidade de corrente no instante inicial ($t=0$), t é o tempo decorrido, τ é considerado o tempo de vida em que J_{SC0} se reduz a $1/e$ do seu valor inicial.

6. Circuito Equivalente

Devido à inexistência de uma teoria sólida que descreva com sucesso o comportamento corrente-tensão em semicondutores orgânicos, é necessário recorrer às equações de semicondutores inorgânicos. Embora os processos de geração e transporte de carga entre estes dois tipos de dispositivos sejam bastante diferentes, os modelos inorgânicos providenciam um bom ajuste aos pontos experimentais das células orgânicas.

A equação característica da corrente-tensão de uma célula solar ideal pode ser representada pela equação de um díodo em *Dark*:

$$I(V) = I_{sat} \left(\exp \frac{eV}{n.K_B.T} - 1 \right) \quad \text{Eq. 8}$$

com a contribuição da fotocorrente dada por:

$$I(V) = -I_{ph} \quad \text{Eq. 9}$$

em que I_{sat} é a corrente de saturação de um díodo e n o seu factor de idealidade. Somando as Eq. 8 e Eq. 9, obtém-se:

$$I(V) = I_{sat} \left(\exp \frac{eV}{n.K_B.T} - 1 \right) - I_{ph} \quad \text{Eq. 10}$$

sendo a Eq. 10 a equação típica das células solares. Esta equação pode ser modelada por um circuito eléctrico contendo um díodo ideal e uma fonte de corrente em paralelo (Figura 24a)) embora uma aproximação mais correcta ao funcionamento de um dispositivo real compreenda a adição de duas resistências (R_s e R_p) para modelar perdas existentes (Figura 24b)).

A resistência em paralelo (R_p) ao dispositivo representa correntes de fuga que possam ocorrer, relacionadas com defeitos de fabrico, defeitos na rede molecular e de possíveis recombinações que possam ocorrer. A condição ideal desta resistência é que seja o mais elevada possível, de forma a que a corrente seja transferida para os contactos e não dissipada em perdas internas. A resistência em série (R_s) representa a resistência da célula solar como dispositivo e idealmente, pretende-se que seja o mais baixa possível.

O circuito equivalente consiste assim numa fonte de corrente em paralelo com um díodo. A fotocorrente produzida é dependente da intensidade da luz incidente na célula e é repartida entre o díodo e uma carga a colocar ligada aos terminais do circuito.

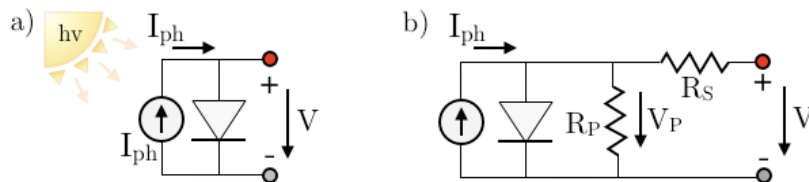


Figura 24 – a) Célula solar ideal composta por fonte de corrente controlada por um díodo, b) Célula solar real incluindo resistências em série e paralelo para modelação de perdas.

Desta forma, a inclusão das resistências altera a Eq. 10 para:

$$I(V) = -I_{ph} + I_{sat} \left(\exp \frac{eV}{n.K_B.T} - 1 \right) + \frac{V_P}{R_P} \quad \text{Eq. 11}$$

em que substituindo V_P pela relação $V_P = V - I.R_S$ obtém-se:

$$I(V) = -I_{ph} + I_{sat} \left(\exp \frac{e(V - I.R_S)}{n.K_B.T} - 1 \right) + \frac{V - I.R_S}{R_P} \quad \text{Eq. 12}$$

As resistências incluídas na equação alteram consideravelmente a forma da curva uma vez que a tensão $V(R_S) = I.R_S$ diminui ao longo da resistência em série, enquanto que a em paralelo adiciona a corrente $I_P = V - I.R_S/R_P$ à corrente produzida.

O valor de R_P pode ser estimado determinando o declive da curva I-V na região de valores de tensão inferior a zero, pois para tensão inversa o díodo praticamente não conduz, pelo que a corrente é determinada apenas pelas resistências R_S e R_P .

O valor de R_S pode ser estimado pelo declive da curva I-V quando a tensão aplicada é superior a V_{OC} , pois a corrente que passa pelo díodo é superior à que passa por R_P , pelo que R_S é a resistência dominante:

$$R_P \approx \left(\frac{V}{I} \right)_{V < 0} \quad \text{Eq. 13}$$

$$R_S \approx \left(\frac{V}{I} \right)_{V > V_{OC}} \quad \text{Eq. 14}$$

A partir do circuito descrito, as curvas I-V podem apresentar a seguinte configuração, podendo sofrer alterações à sua forma devido às resistências que compõem o circuito:

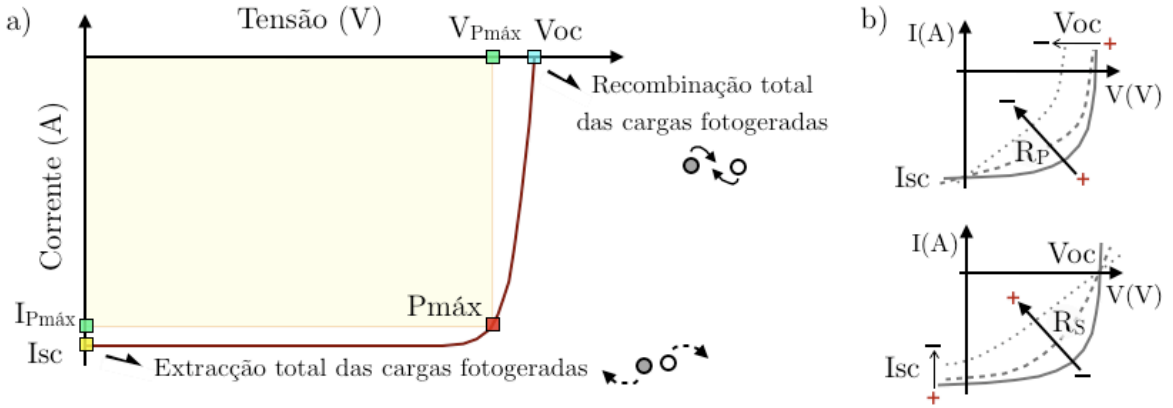


Figura 25 – a) Zonas operacionais de extracção e recombinação de carga numa curva I-V de uma célula solar, b) Afecção das resistências em paralelo (R_P) e série (R_S) à forma da curva, reduzindo consideravelmente o factor de forma (FF) e a eficiência (η) do dispositivo.

7. Simulação e Algoritmos

A partir dos pontos experimentais obtidos pelas curvas características corrente-tensão (I-V) efectuou-se a modelação teórica destes em *Matlab*[®] com o objectivo de se obterem parâmetros físicos inerentes aos dispositivos produzidos.

A extracção de alguns parâmetros é efectuada inicialmente através de ajustes a regiões específicas de interesse nos gráficos obtidos (I_{SC} , V_{OC} , $P_{Máx}$, FF) Estes valores são posteriormente comparados aos obtidos a partir da simulação efectuada.

O ajuste aos valores experimentais foi efectuado utilizando as equações do circuito equivalente *real*. Os parâmetros que se pretendem obter do dispositivo, permitem a caracterização deste e quantificar valores operacionais para os componentes que compõem o circuito equivalente, sendo estes:

$$Parâmetros = (n, I_{ph}, I_0, R_s, R_p) \text{ (Circuito 'Real')}$$

O algoritmo implementado para o ajuste foi um algoritmo evolutivo (algoritmo genético) por forma a procurar o melhor ajuste aos pontos experimentais utilizando as equações utilizadas para modelar dispositivos inorgânicos. Utilizando um método de optimização *simplex*, estabeleceram-se limites operacionais para os parâmetros (*Lower* e *Upper Bounds*) que restringem a 'evolução' do ajuste. A população de soluções é gerada aleatoriamente e o algoritmo procura no domínio definido um ponto próximo da melhor solução que teve em conta um problema de minimização da função de custo (erro) obtida por:

$$"custo" = \sum_i^N \left(Experimental_i - Teórico_i \right)^2$$

Um diagrama explicativo permite compreender o processo de evolução do algoritmo:

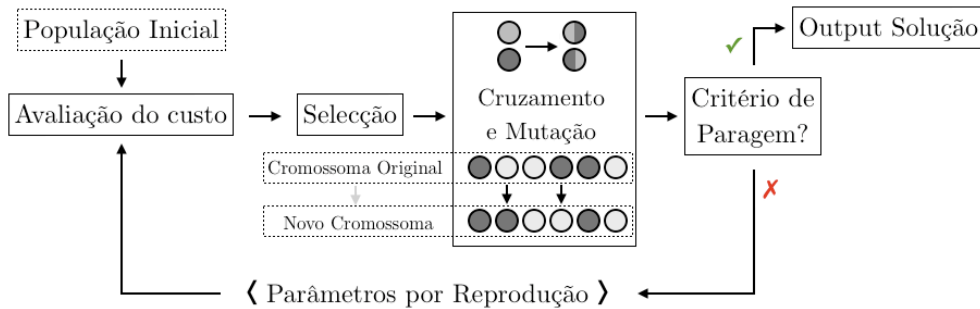


Figura 26 – Diagrama de evolução de um algoritmo genético. (Adaptado de [63])

Os parâmetros de interesse para o circuito equivalente são assim variados ao longo das iterações (por cruzamento e/ou mutação) e a geração de população seguinte, conta já com a evolução/optimização da geração anterior, até que a função de custo seja o menor possível [63-65]. A simulação dos parâmetros físicos foi efectuada em células tanto a nível individual como quando ligadas em série ou em paralelo entre si.

8. Trabalho experimental

8.1. Preparação de substratos

Substratos de vidro e flexíveis foram adquiridos à *Delta Technologies Ltd.* com ITO já depositado. Estes foram processados de forma a terem as dimensões das máscaras utilizadas, nomeadamente 4x3 cm e 3x3 cm.

Os substratos foram processados com um processo de limpeza sequencial composto pelas seguintes etapas:

- Limpeza em Detergente (5%) + Água destilada
- Limpeza com Acetona
- Limpeza com Isopropanol
- Limpeza em Detergente (5%) + Água destilada
- Limpeza em Água destilada

A limpeza com Detergente remove lixo e gorduras que estejam presentes no substrato, enquanto que a passagem por Acetona e Isopropanol tem como objectivo a remoção de resíduos orgânicos. A passagem por água destilada permite remover restos de detergente e eliminar algumas partículas que se encontrem soltas e todo o processo de limpeza decorre em ambiente ultra-sons.

Após secagem, os substratos são utilizados para se proceder à deposição das camadas que compõe o dispositivo conforme indicado na Figura 27:

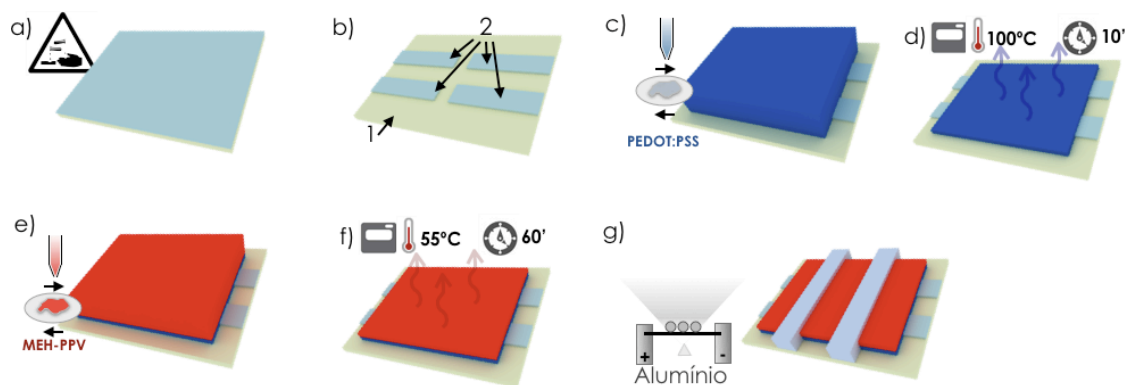


Figura 27 - Diversos passos na criação do dispositivo: a) Substrato original, b) Substrato após *Patterning* químico findo o qual se inicia o processo de limpeza anteriormente descrito, c) *Spin-coating* da camada PEDOT:PSS, d) evaporação do solvente (H_2O), e) *Spin-Coating* da camada MEH-PPV, f) evaporação do solvente, g) evaporação de Alumínio.

O PEDOT:PSS foi depositado por spin-coating e a evaporação do solvente (H_2O) decorreu em estufa a $100^{\circ}C$ durante 10 minutos. Após o arrefecimento dos substratos, nestes foi depositado a camada de heterojunção composta por MEH-PPV e PCBM numa relação em massa de 1:4 sendo a estabelecida como a melhor razão para estes materiais. A evaporação dos diversos solventes utilizados foi efectuada ligeiramente abaixo da

temperatura de ebulição publicada pelo fabricante por forma a permitir uma evaporação lenta dos mesmos. O alumínio que encerra os dispositivos foi evaporado termicamente em alto vácuo.

Os substratos de 4x3 cm resultam assim em quatro células cada uma com 25mm² de área activa. Após vários dispositivos iniciais com esta dimensão, o *upscale* foi efectuado com a produção de substratos de célula única uma área activa de 4cm².

A estrutura final dos substratos encontra-se representada na Figura 28:

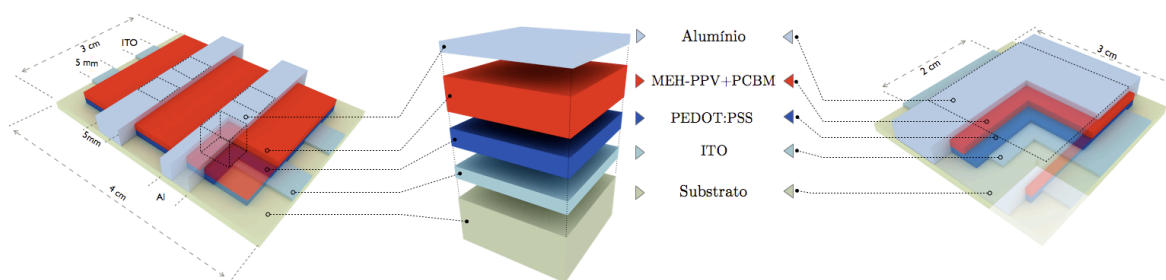


Figura 28 - Esquema dos dispositivos produzidos: em pequena escala (à esquerda) e em ‘larga’ escala (à direita). No centro a estrutura das camadas que compõe a área activa dos dispositivos.

Medidas de perfilometria permitem obter informação sobre a espessura das camadas depositadas sobre um substrato. Utilizando as configurações de *spin-coating* definidas para as diferentes camadas orgânicas, obtiveram-se filmes de PEDOT:PSS com espessura de 50nm e filmes de MEH-PPV:PCBM (1:4) com espessura de 250nm.

Após o processo de fabrico, o diagramas de energia esperado dos dispositivos encontra-se representado na Figura 29:

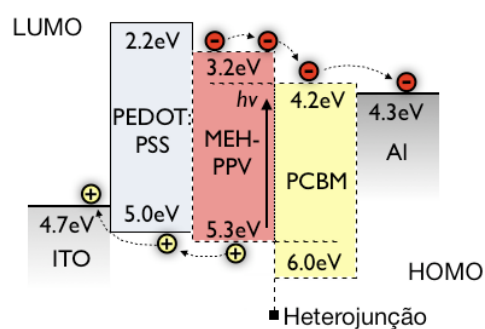


Figura 29 - Diagrama dos níveis de energia das diversas camadas que compõem um dispositivo *Bulk-Heterojunction* com a seguinte ordem de camadas:
ITO/PEDOT:PSS/MEH-PPV:PCBM/Al

O espectro de fotocondutividade permite inferir sobre a geração de corrente eléctrica produzida face o comprimento de onda da radiação incidente no material que compõe a heterojunção. Apresenta assim uma forte absorção na zona azul-verde do espectro electromagnético visível (Figura 30) que corresponde à zona de maior resposta de corrente e simultâneamente da maior intensidade do espectro solar.

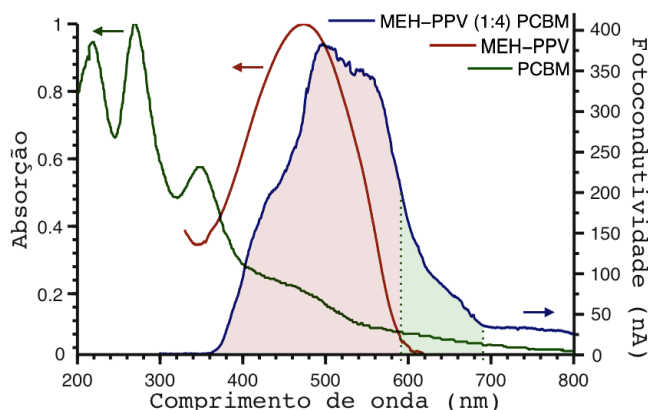


Figura 30 – Espectros de absorção individuais - MEH-PPV [50] e PCBM [55] e espectro de fotocondutividade da blenda com uma razão de massa 1:4 respectivamente.

Com a identificação dos níveis de energia HOMO e LUMO por parte de cada material que compõe a área activa dos dispositivos produzidos, é possível observar uma concordância com o espectro obtido. A diferença entre os níveis de energia do PCBM é de cerca de 1.8eV correspondente a um comprimento de onda (c.d.o. (λ)) de $\cong 690\text{nm}$, significando que qualquer radiação de energia superior (c.d.o. inferior) terá a capacidade de excitar este material (Figura 30 – sombreado a verde). De igual forma, a diferença entre níveis HOMO e LUMO por parte do MEH-PPV é de 2.1eV, o que equivale a um c.d.o. de $\cong 590\text{nm}$. A partir deste c.d.o. (Figura 30 – sombreado a vermelho) a radiação incidente já tem energia suficiente para causar a excitação de ambos material Dador (MEH-PPV) e Aceitador (PCBM). Devido ao menor hiato entre níveis de energia por parte do PCBM, este material tem assim a capacidade de aproveitar c.d.o. maiores (menos energéticos) aumentando assim a zona de absorção máxima por parte da camada activa.

A fotocondutividade não significa uma ligação directa da absorção dos materiais com a fotocorrente produzida. No entanto permite inferir sobre quais os comprimentos de onda no qual o dispositivo tem uma maior resposta na produção de corrente eléctrica para que se possa averiguar se este máximo corresponde a um intervalo dentro do intervalo óptimo da radiação solar.

9. Resultados e Discussão

A caracterização das células produzidas será discutida nos sub-capítulos seguintes em que é feita uma análise dos resultados obtidos em função do solvente utilizado. De salientar que nem todos os dispositivos permitiram caracterização I-V, pois em algumas situações os polímeros não solubilizaram com os solventes utilizados (Ciclohexano) ou o filme apresentou defeitos instantaneamente após a deposição (Diclorobenzeno). Cada substrato 4x3 cm resulta em quatro dispositivos experimentais, o que por uma questão de relevância será apenas apresentado o melhor desses quatro dispositivos (excepto nas medições em modularidade série/paralelo). Análises de morfologia com microscopia óptica estão incluídas o que permite inferir imediatamente sobre a influência na qualidade/capacidade de formação de filme fino que um determinado solvente tem.

Inclusive, foram feitas análises de microscopia electrónica com recurso ao Microscópio de Força Atómica (AFM) do Centi – Centro de Nanotecnologia e Materiais Técnicos, Funcionais e Inteligentes, onde se procurou obter a uma escala menor, informações sobre a morfologia do filme fino assim como efectuar o mapeamento da corrente na superfície.

9.1. Clorofórmio

9.1.1. Séries ‘Small-Area’

Utilizando clorofórmio conforme indicado como solvente orgânico, o dispositivo com área activa de 25mm² com a ordem de deposição Vidro/ITO/PEDOT:PSS/MEH-PPV/Al de onde resultaram as seguintes J-V:

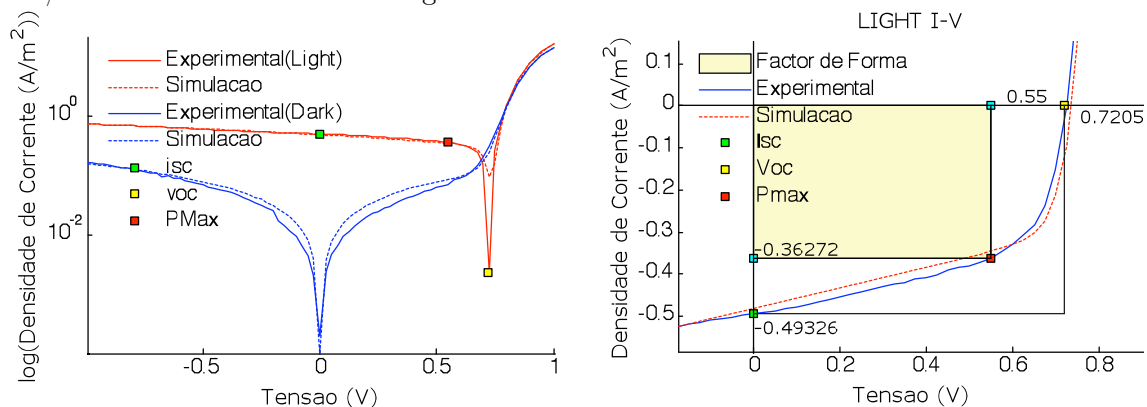


Figura 31 – a) (à esquerda) Curvas J-V experimentais e simuladas do dispositivo 1 da série *Small-Area*: a) em condições *Dark* e Iluminação em escala semilogarítmica, b) (à direita) *Zoom-in* da zona activa no quarto quadrante da curva J-V em escala linear.

Na Figura 31 encontram-se as curvas J-V retiradas em condições Dark e Iluminadas, e esta conta já com os respectivos ajustes efectuados da simulação dos dispositivos de acordo com o modelo de ‘Circuito Real’ apresentado no Capítulo 6. A boa sobreposição do comportamento experimental e simulado indica uma boa conformidade dos modelos físicos simulados embora estes sejam tipicamente os utilizados para modelar dispositivos inorgânicos. Na Tabela 1 constam os parâmetros operacionais do dispositivo e apesar de estes serem estudados inicialmente numa região de potencial -2 a 2 V, a utilização destes modelos é apenas válida para a caracterização na região de potencial indicada na Figura 31 (-1 a 1 V) pois fora deste domínio, os modelos não se aplicam nem o dispositivo fotovoltaico opera como tal.

	Extrapolado	Light	Dark	Simulado	Light	Dark
Célula 1	J_{SC} (A/m ²)	0.49	-	erro/custo	8.92×10^{-11}	1.59×10^{-10}
	V_{OC} (V)	0.72	-	n	1.15	1.12
	$J_{Máx}$ (A/m ²)	0.36	-	J_{Ph} (A/m ²)	0.48	1.05×10^{-4}
	$V_{Máx}$ (V)	0.55	-	J_0 (A/m ²)	6.5×10^{-12}	1.7×10^{-12}
	RS (Ω)	660	5.1k	RS (Ω)	360	413
	RP (Ω)	162k	233k	RP (Ω)	162k	253k
	FF (%)	56.2				
	P_{inc} (W)	1.5×10^{-3}				
	$P_{Máx}$ (W)	5×10^{-6}				
	η (%)	0.33				
	η^* (%)	3.61				

Tabela 1 – Parâmetros resultantes da simulação efectuada nos dados experimentais da célula 1.

A partir da Tabela 1 é possível observar os parâmetros extrapolados da célula 1. Esta produziu uma tensão de circuito aberto (V_{OC}) de 0.72 V e uma densidade de corrente de curto-circuito (I_{SC}) de 0.49 A/m². A potência máxima extraída da célula ($P_{Máx}$) de 5 μ W corresponde a uma produção de ~56% face ao limite teórico de operação (8.8 μ W), o que resulta num bom factor de forma operacional (FF=56.2%). Face à potência incidente de 1.5×10^{-3} W, a eficiência da célula foi de 0.33%. Extrapolando para condições AM1.5, estimou-se uma eficiência de 3.61% embora de notar que esta extrapolação não tem em conta o comportamento espectral da radiação incidente - (lâmpada de Tungsténio) face à forma espectral do espectro solar – mas sim da potência incidente por unidade de área. Os valores obtidos para a extrapolação, resultam de um estudo anterior [66] sobre a variação da eficiência de um fotovoltaico de MEH-PPV:PCBM com a potência incidente e é apenas meramente indicativa. Das Eq. 8 e Eq. 10 do modelo matemático proposto, o parâmetro n representa o factor de idealidade/qualidade de um dispositivo e - dependendo do processo de fabrico e do material semiconductor – é idealmente um valor próximo de 1. Variações deste parâmetro têm efeito directo tanto no V_{OC} de um dispositivo como na abertura da curva de rectificação do mesmo. A simulação efectuada ao comportamento do dispositivo retornou um valor muito próximo desse valor, prova da qualidade final do dispositivo produzido.

A nível da qualidade de deposição do filme fino, recorrendo a microscopia electrónica e óptica foi possível observar com maior proximidade a topografia da camada activa depositada (Figura 32). Verifica-se a formação de pequenas ondulações após a evaporação do solvente ao longo de todo o filme que compõe a camada activa.



Figura 32 – Imagens de microscópio do dispositivo 1 da série *Small-Area*: a) Zona de visualização, b) *Zoom* 4X, c) *Zoom* 10x na fronteira do filme fino

Tipicamente, dispositivos que utilizaram Clorofórmio como solvente permaneceram na estufa durante uma hora a 50°C. Foram efectuados testes em que foi permitido uma evaporação lenta (35°C/4h e 40°C/3h) e não se verificaram alterações à conformação macroscópica do filme, nem benefícios a nível da corrente eléctrica produzida.

Foram efectuadas medidas recorrendo à microscopia de força atómica (AFM) na mesma zona da camada activa (embora a uma escala comparativamente menor) com o microscópio a operar em dois modos: *Current-Sensing* e *Tapping Mode* (Figura 33).

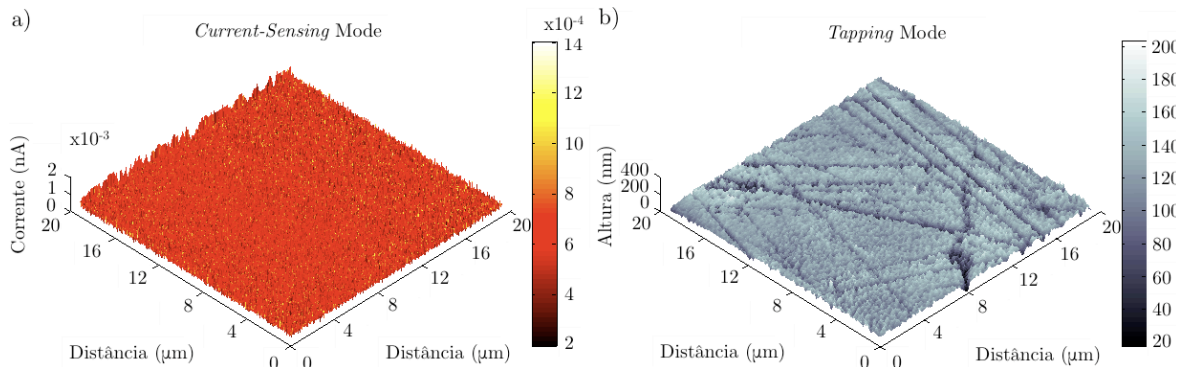


Figura 33 – Imagem de AFM do dispositivo 1 da série *Small-Area*; a) Modo *Current-Sensing*, b) Modo *Tapping*.

No modo de *Tapping*, observam-se algumas indentações ao longo da camada activa, embora considerando a escala de operação a que estas foram analisadas, considera-se como tendo resultado numa camada activa de bastante uniformidade, em que não se verificaram zonas de agregação distintas como se verificarão nos resultados posteriormente descritos com diferentes solventes.

Em modo de *Current-Sensing*, foi possível observar uma uniformidade da corrente eléctrica medida através do dispositivo, a nível microscópico, indicando numa primeira análise uma relativamente boa conformação do filme em termos de propriedades eléctricas.

Por forma a estudar a reprodutibilidade dos dispositivos, as restantes figuras de mérito foram obtidas para a célula 2 (Figura 34) sem qualquer diferença no processo de fabrico face ao da célula 1.

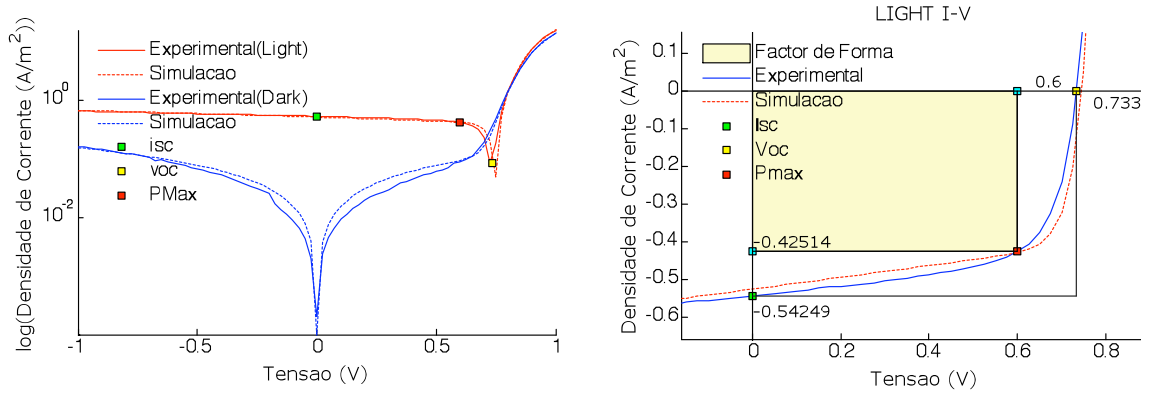


Figura 34 – a) Curvas J-V experimentais e simuladas do dispositivo 2 da série *Small-Area* em condições *Dark* e Iluminação em escala semilogarítmica, b) *Zoom-in* da zona activa no quarto quadrante da curva J-V em escala linear.

A partir da Figura 34a observam-se curvas J-V que evidenciam um comportamento bastante semelhantes às da Figura 31a em ambas as condições *Dark* e Iluminada.

Este dispositivo produziu sob iluminação uma tensão de circuito aberto (V_{OC}) de 0.73 V, 0.54 A/m^2 de densidade de corrente de curto-circuito (J_{SC}), e uma potência máxima de operação ($P_{Máx}$) de $6.4 \text{ } \mu\text{W}$, $\sim 64\%$ da potência máxima do limite teórico correspondente 64% de factor de forma (FF) - tudo valores superiores aos já obtidos com a célula 1.

A eficiência aumentou de igual forma, correspondendo a 0.42% de eficiência face à lâmpada utilizada e a 4.62% de eficiência extrapolada para condições AM1.5. As simulações efectuadas apresentam um ajuste fidedigno ao comportamento da célula, e ilustram uma melhoria na qualidade do dispositivo produzido já que foram obtidos valores mais próximos do factor de idealidade (n) do diódo ($n=1$). Verifica-se também a aproximação das resistências em série e paralelo modeladas ao dispositivo próximas dos seus factores de idealidade, existindo uma diferença entre o valor destas em 3 ordens de grandeza. O aumento de R_p indica claramente a diminuição das perdas no *bulk*, sendo compatível com o aumento de eficiência observado. Os restantes valores experimentais e simulados referentes à célula 2 encontram-se descritos na Tabela 2:

	Extrapolado	Light	Dark	Simulado	Light	Dark
Célula 2	$J_{SC} \text{ (A/m}^2\text{)}$	0.54	-	erro/custo	1.51×10^{-10}	6.26×10^{-11}
	$V_{OC} \text{ (V)}$	0.73	-	n	1.12	1.11
	$J_{Máx} \text{ (A/m}^2\text{)}$	0.43	-	$J_{Ph} \text{ (A/m}^2\text{)}$	0.52	1.04×10^{-4}
	$V_{Máx} \text{ (V)}$	0.60	-	$J_0 \text{ (A/m}^2\text{)}$	2.60×10^{-12}	1.70×10^{-12}
	$RS \text{ (}\Omega\text{)}$	620	5.2k	$RS \text{ (}\Omega\text{)}$	374	412
	$RP \text{ (}\Omega\text{)}$	325k	232k	$RP \text{ (}\Omega\text{)}$	255k	252k
	FF (%)	64.14				
	$P_{inc} \text{ (W)}$	1.5×10^{-3}				
	$P_{Máx} \text{ (W)}$	6.4×10^{-6}				
	$\eta \text{ (%)}$	0.42				
	$\eta^* \text{ (%)}$	4.62				

Tabela 2 –Parâmetros extrapolados e simulados dados experimentais da célula 2.

A qualidade da deposição do filme foi posteriormente observada ao microscópio óptico onde se observou o mesmo tipo de ondulações na região próxima à camada activa (Figura 35).

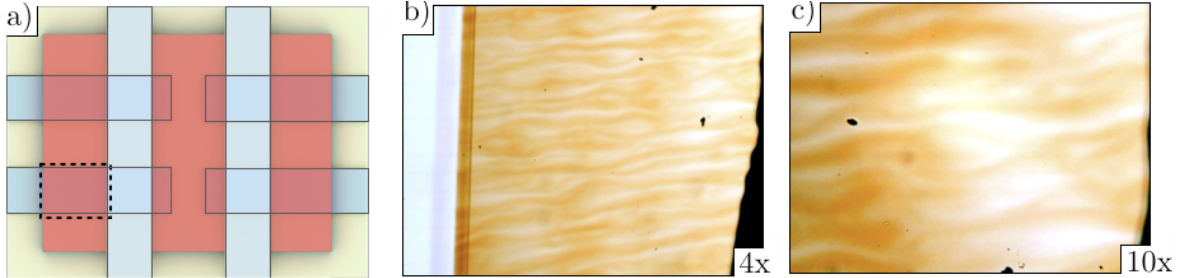


Figura 35 - Imagens de microscópio do dispositivo 2 da série *Small-Area*: a) Zona de visualização, b) *Zoom* 4X da fronteira do filme até ao eléctrodo, c) *Zoom* 10x junto ao eléctrodo de Alumínio.

Os pontos pretos observados na camada correspondem a pequenas partículas de poeira que acabaram por repousar no dispositivo antes da observação ao microscópio e revelam novamente a não-existência de pontos de agregação por parte dos materiais utilizados – em que estes alteram significativamente o ambiente à sua volta.

Medidas posteriores recorrendo à microscopia de força atómica em *Current-Sensing* e *Tapping Mode* (Figura 36) ilustram uma grande uniformidade na corrente na superfície da camada activa. Os dados referentes à topologia da zona analisada (Figura 36b) permitem observar a uniformidade da camada activa depositada para a escala considerada.

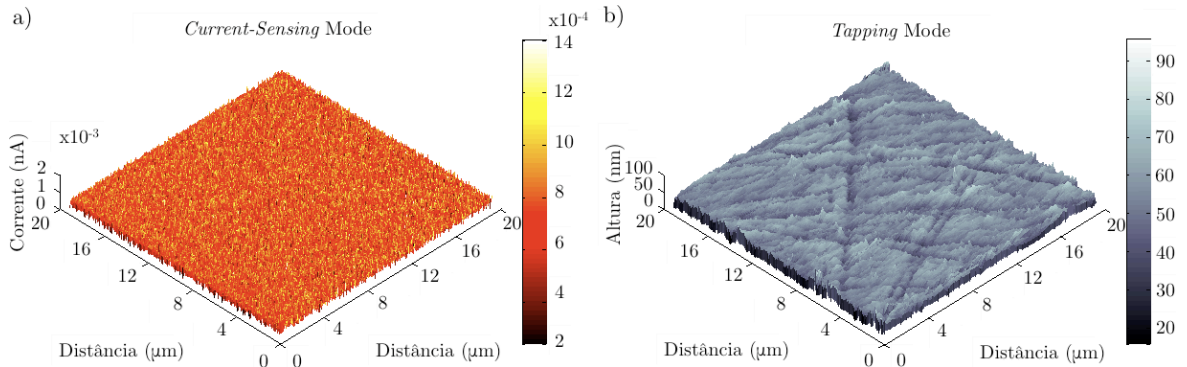


Figura 36 – Imagem de AFM do dispositivo 2 da série *Small-Area*; a) Modo *Current-Sensing*, b) Modo *Tapping*.

Uma vez mais se verifica uma grande uniformidade de corrente eléctrica à superfície validando os comentários anteriormente efectuados.

9.1.2. Modularidade

Considerando que dispositivos fotovoltaicos são utilizados tipicamente em paralelo (por forma a maximizar a corrente produzida) e em série (por forma a aumentar o

potencial), o comportamento de quatro células activas em configuração paralela foi estudado. A nível individual, as quatro células apresentaram as seguintes figuras de mérito:

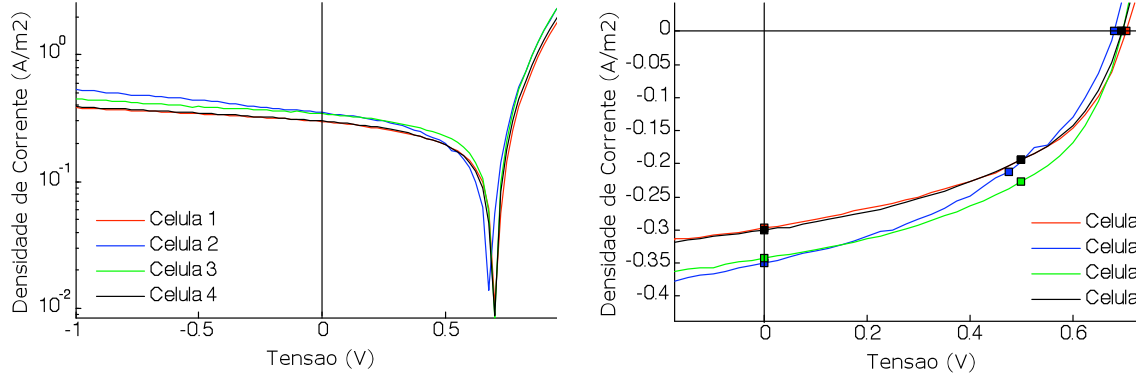


Figura 37 - a) Curvas J-V experimentais de quatro dispositivos *Small-Area* sob Iluminação em escala semilogarítmica, b) *Zoom-in* da zona activa no quarto quadrante da curva J-V em escala linear.

Tendo em conta o comportamento idêntico dos quatro dispositivos, procedeu-se à simulação dos mesmos utilizando valores médios da densidade de corrente produzida o que resultou na seguinte tabela de caracterização (Tabela 3):

	Extrapolado	Light	Dark	Simulado	Light	Dark
Média das 4 células	J_{SC} (A/m ²)	0.33	-	erro/custo	3.40×10^{-12}	4.22×10^{-11}
	V_{OC} (V)	0.69	-	n	3.08	1.46
	$J_{Máx}$ (A/m ²)	0.20	-	J_{Ph} (A/m ²)	0.31	1.62×10^{-6}
	$V_{Máx}$ (V)	0.50	-	J_0 (A/m ²)	3.76×10^{-5}	3.63×10^{-10}
	RS (Ω)	4315	35.6k	RS (Ω)	1430	3560
	RP (Ω)	350k	19.3M	RP (Ω)	297k	3.6k
	FF (%)	45.63				
	P_{inc} (W)	1.5×10^{-3}				
	$P_{Máx}$ (W)	2.54×10^{-6}				
	η (%)	0.17				
	η^* (%)	1.84				

Tabela 3 –Parâmetros resultantes da simulação efectuada na média dos dados experimentais das 4 células.

Face aos resultados já reportados, os dispositivos nesta série produzem menos corrente, e embora mantendo um bom factor de forma, o desempenho real acaba por ser prejudicado, apresentando apenas 0.17% de eficiência e 1.84% de eficiência para condições extrapoladas AM1.5.

Verificando nas propriedades dos restantes dispositivos elevadas semelhanças operacionais, procedeu-se ao estudo do seu comportamento em paralelo. Dos quatros dispositivos resultantes por substrato, estes foram ligados com a seguinte configuração:

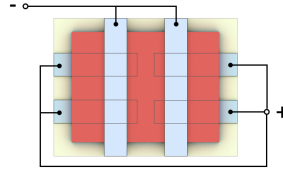


Figura 38 – Esquema da configuração experimental utilizada para operação em Paralelo

Utilizando a configuração descrita, as células em paralelo apresentaram o comportamento ilustrado na Figura 39:

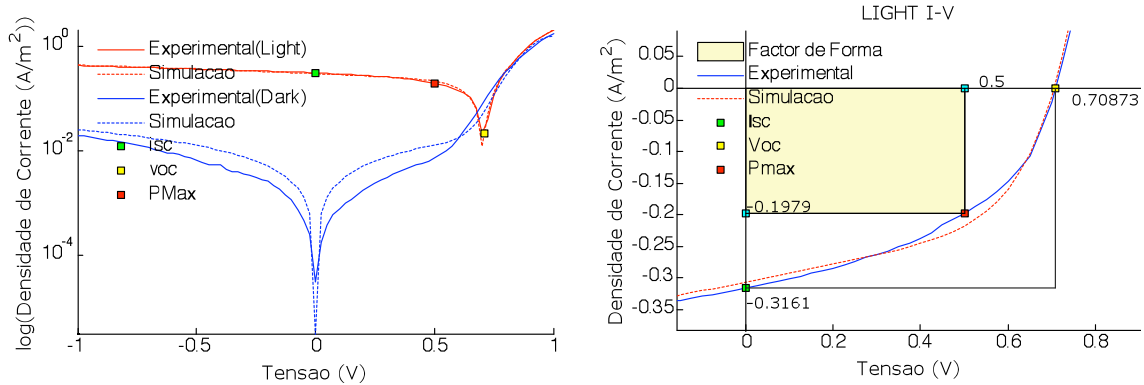


Figura 39 - a) Curvas J-V experimentais e simuladas das quatro células (*Small-Area* em paralelo) em condições *Dark* e Iluminação em escala semilogarítmica, b) *Zoom-in* da zona activa no quarto quadrante da curva J-V em escala linear.

Os ajustes efectuados permitiram obter uma boa caracterização das características operacionais dos dispositivos a operar neste modo, valores estes descritos na Tabela 4. A operar em paralelo, as quatro células produziram ~ 0.71 V e uma densidade de corrente de curto-circuito de ~ 0.32 A/m² para uma área combinada de $4 \times 25 \times 10^{-6}$ m².

	Extrapolado	Light	Dark	Simulado	Light	Dark
Média das 4 células	J _{SC} (A/m ²)	0.32	-	erro/custo	5.14×10^{-11}	6.63×10^{-10}
	V _{OC} (V)	0.71	-	n	3.28	1.47
	J _{Máx} (A/m ²)	0.20	-	J _{Ph} (A/m ²)	0.31	3.0×10^{-6}
	V _{Máx} (V)	0.50	-	J ₀ (A/m ²)	5.2×10^{-5}	3.84×10^{-10}
	RS (Ω)	1305	8.7k	RS (Ω)	418	880
	RP (Ω)	83k	496k	RP (Ω)	73k	392k
	FF (%)	44.17				
	P _{inc} (W)	1.5×10^{-3}				
	P _{Máx} (W)	9.89×10^{-6}				
	η (%)	0.17				
	η* (%)	1.81				

Tabela 4 –Parâmetros resultantes da simulação efectuada nos dados experimentais das quatro células a operar em configuração paralela.

Com um factor de forma de 44.17% e face à potência incidente, estes dispositivos em conjunto apresentam uma eficiência de 0.17% extrapolada para 1.82% em condições AM1.5, embora se observe que o factor de idealidade do dispositivo ($n=3.28$ para

Iluminação e 1.47 para Escuro) seja um claro indicador de que este se encontra distante do valor ideal, especialmente sob iluminação. A densidade de corrente produzida por parte dos dispositivos em paralelo encontra-se normalizada à área total somada das áreas activas, resultado este que confirma os valores já obtidos ao nível individual de cada célula. Observa-se no entanto um aumento significativo da resistência em série face à média calculada de cada dispositivo individual, o que acaba por prejudicar naturalmente a performance do dispositivo final.

9.1.3. Tempo de Vida

Com o objectivo de estudar o tempo de vida dos dispositivos a operar em paralelo, estes foram deixados a operar ininterruptamente durante cerca de 3 dias (sob uma lâmpada de Tungsténio) no ponto de produção máxima de corrente eléctrica ($V=0$) onde foi registado a cada segundo o valor da densidade de corrente de curto-circuito (J_{SC}). Com recurso à Eq. 7 foi efectuada o ajuste aos pontos experimentais do decaimento da densidade de corrente em função do tempo como se pode observar na Figura 40.

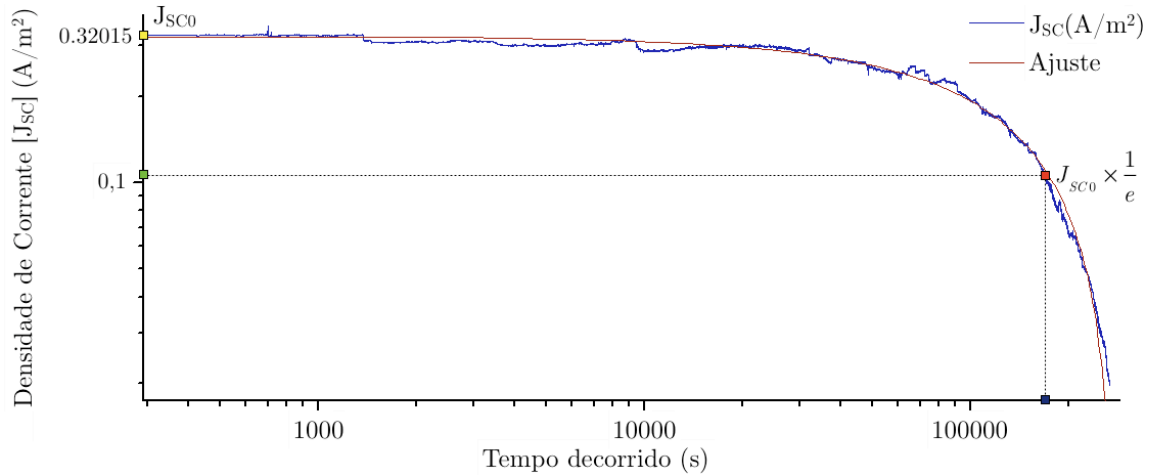


Figura 40 – Gráfico do decréscimo da densidade de corrente de curto-circuito das quatro células em operação paralela em função do tempo. O instante em que a produção decai ($1/e$) do valor inicial ($t=0$) é em $t=162.628$ (s)

A partir dos parâmetros do ajuste foi possível identificar o ponto em que a produção de corrente decai $1/e$ do valor inicial. O tempo de vida do dispositivo (τ) é de cerca de 162.628 segundos, o que significa que as células demoraram mais de 45 horas até decair para o valor de corrente mencionado. Considerando que estas não se encontravam encapsuladas e que (prevê-se que) um encapsulamento eficiente consiga prolongar este valor até três ordens de grandeza, de ~ 45.174 horas que correspondem a ~ 1.882 dias, é possível estimar um funcionamento durante mais de 5 anos em operação estando assim – a verificar-se estes valores estimados – dentro dos limites de comercialização.

9.1.4. Degradação

Cinco dias depois do fabrico do dispositivo, este ainda se encontrava a produzir fotocorrente. Por forma a ver possíveis deformações/alterações à forma da curva J-V, obtiveram-se as seguintes figuras de forma em Iluminação e Dark (Figura 41). A degradação do dispositivo é evidente, pois onde inicialmente este produzia um J_{SC} de $\sim 0.320 \text{ A/m}^2$, após o tempo indicado decorrido este consegue apenas debitar $\sim 0.007 \text{ A/m}^2$.

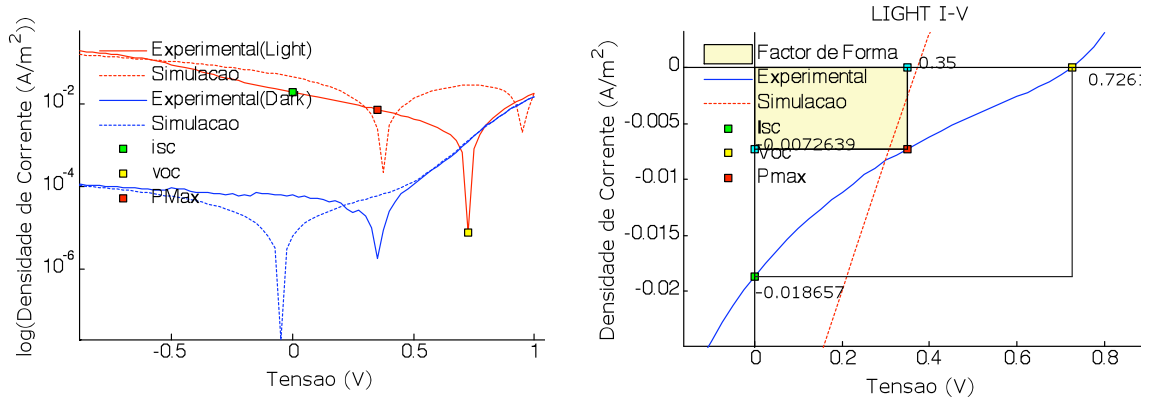


Figura 41 - a) Curvas J-V experimentais e simuladas das quatro células (*Small-Area* em paralelo) em condições *Dark* e Iluminação em escala semilogarítmica, b) *Zoom-in* da zona activa no quarto quadrante da curva J-V em escala linear. Ambas as figuras foram medidas 5 dias após a primeira medição.

Conforme se pode observar a partir da Figura 41a, os modelos matemáticos utilizados anteriormente para modelar o dispositivo não se ajustaram de todo aos pontos experimentais à excepção da região onde o cálculo das resistências em série ocorre (ver Figura 22). No ajuste em condições *Dark*, verifica-se que na zona indicada, a simulação ajustou-se aos pontos experimentais de onde se extraiu um dispositivo com uma resistência em série de 6643Ω , valor este considerado extremamente elevado.

A potência incidente no dispositivo foi a mesma (1.5 mW) e uma vez que a potência produzida não necessita da simulação sendo directamente calculada, valor este que foi igual a $0.25 \mu\text{W}$. Sob iluminação, um dos parâmetros devolvidos pela simulação é o factor de idealidade do díodo, que se fixou no valor limitado pelo UpperBound do algoritmo ($UB(n) \leq 6$), que ilustra a forte degradação sofrida por parte do dispositivo e que não tem grande significado físico. Em *dark* este valor encontra-se de igual forma elevado ($n=2.87$) o que resulta num dispositivo com uma extremamente fraca rectificação de corrente. É conhecido que um dos mecanismos básicos da degradação dos dispositivos orgânicos é a quebra da conjugação com a introdução do Oxigénio e moléculas de água numa das ligações duplas Carbono-Carbono. Esta quebra, leva a um aumento da resistência em série do dispositivo (numa cadeia polimérica útil para o transporte de carga) e muito provavelmente terá sido este o mecanismo físico que foi responsável pela degradação verificada (p. ex. R_s aumenta exageradamente). A própria forma da curva J-V sob iluminação (com o tradicional formato *S-Shape*) mostra a influência de R_s (cf. Figura 25b).

9.1.5. Série LARGE AREA

Com o intuito de aumentar a área activa do dispositivo para aumentar a área de colecção de carga, procedeu-se ao upscale para substratos 3x3cm em que a área activa perfaz 4cm² do substrato, obteve-se as figuras de mérito ilustradas na Figura 42.

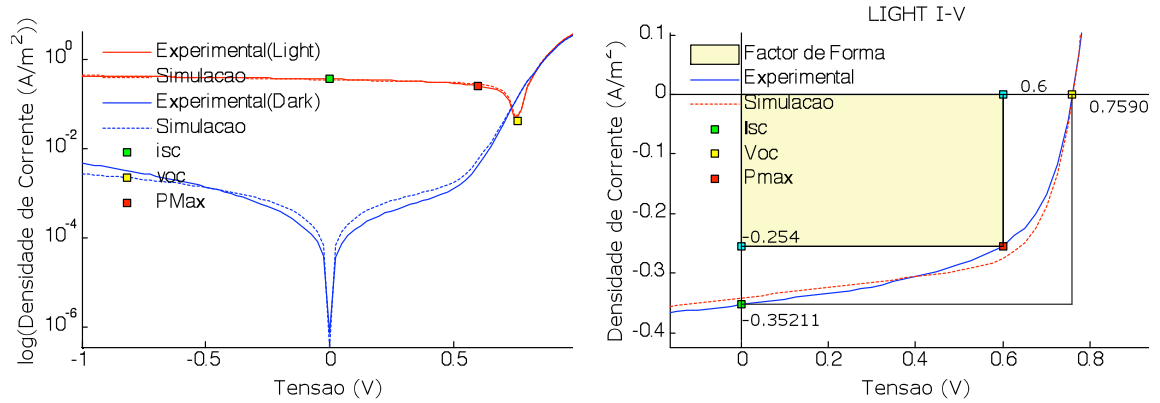


Figura 42 – a) Curvas J-V experimentais e simuladas do dispositivo Large Area em condições *Dark* e Iluminação em escala semilogarítmica, b) *Zoom-in* da zona activa no quarto quadrante da curva J-V em escala linear.

O upscale do dispositivo para áreas superiores resultou em figuras de forma bastante idênticas às já obtidas em dimensões inferiores, prova da elevada reprodutibilidade obtida na construção em ‘pequenas e grandes’ dimensões. Os modelos simulados resultaram num bom ajuste à curva experimental (Tabela 5), apesar do dispositivo não apresentar uma eficiência comparável à obtida em escala inferior (2.76% extrapolado para condições AM1.5 face aos 4.62% de eficiência em *Small Area*). Na realidade este problema é já conhecido [66] uma vez que os problemas eléctricos num filme de centenas de nanómetros de espessura crescem consideravelmente com o aumento da camada activa. No entanto, obteve-se simultaneamente um bom factor de forma (57%) as resistências em paralelo e em série apresentaram diferenças significativas bastante próximas da sua condição de idealidade.

	Extrapolado	Light	Dark	Simulado	Light	Dark
Célula LargeArea	J_{SC} (A/m ²)	0.35	-	erro/custo	1.56×10^{-9}	1.83×10^{-11}
	V_{OC} (V)	0.76	-	n	2.06	1.70
	$J_{Máx}$ (A/m ²)	0.25	-	J_{Ph} (A/m ²)	0.34	3.57×10^{-7}
	$V_{Máx}$ (V)	0.43	-	J_0 (A/m ²)	1.67×10^{-7}	4.35×10^{-9}
	RS (Ω)	136	1.2k	RS (Ω)	54	62
	RP (Ω)	44k	538k	RP (Ω)	29k	935k
	FF (%)	57.01				
	P_{inc} (W)	1.5×10^{-3}				
	$P_{Máx}$ (W)	6.1×10^{-5}				
	η (%)	0.26				
	η^* (%)	2.76				

Tabela 5 - Parâmetros extrapolados e simulados nos experimentais da célula L.Area.

A qualidade macroscópica da deposição do filme foi confirmada através de observações recorrendo ao microscópio óptico, onde se observou uma conformação idêntica às experiências anteriores com Clorofórmio, revelando o mesmo tipo de ondulações observadas (Figura 43).

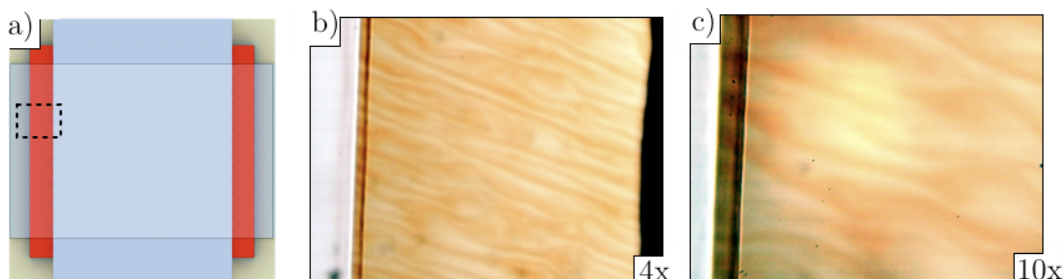


Figura 43 - Imagens de microscópio do dispositivo *Large-Area*: a) Zona de visualização, b) *Zoom 4X*, c) *Zoom 10x* junto à fronteira do filme fino.

Foi igualmente efectuado um estudo relativo ao tempo de vida desta célula a operar a nível individual, embora apenas mais tarde se concluiu que o processo foi interrompido antes do tempo que esta demoraria a decair a produção de corrente ($1/e$) do valor inicial. No entanto, observando a curva experimental obtida, é possível efectuar já um ajuste aos dados por forma a obter uma equação que modele o comportamento da célula, efectuar o passo inverso e obter o tempo a que corresponderia o decaimento necessário da corrente.

A equação resultante do ajuste encontra-se ilustrada na Figura 44.

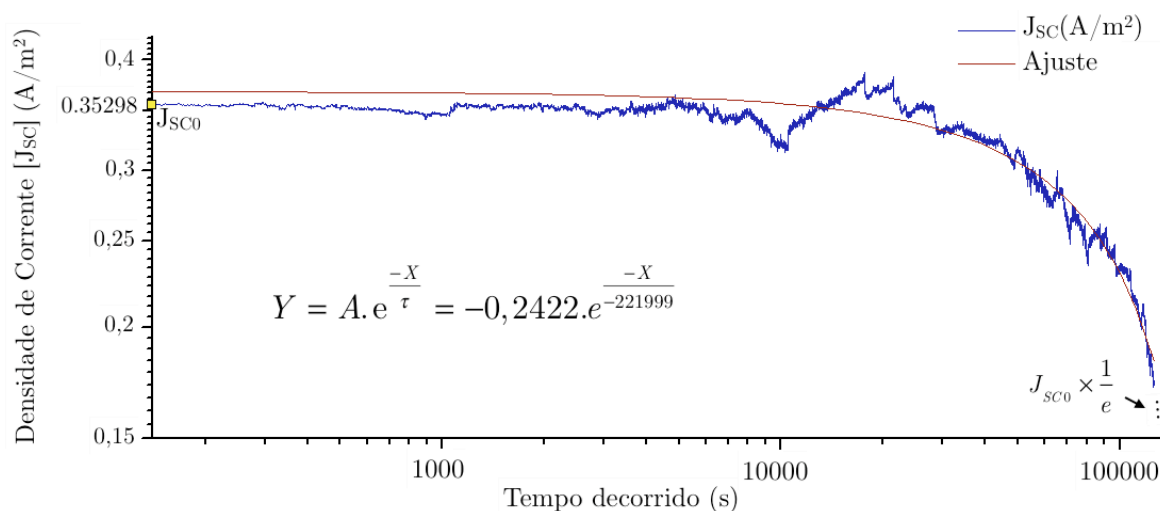


Figura 44 – Gráfico do decaimento da densidade de corrente em curto-circuito da célula *Large-Area* em função do tempo. Por interrupção precoce do processo de aquisição dos restantes dados experimentais, utilizou-se o ajuste efectuado para se obter o tempo esperado de vida.

Substituindo em Y o valor da densidade de corrente inicial (J_{sc0}) multiplicado pelo decaimento para o cálculo do tempo de vida ($1/e$), resolvendo a equação em ordem a X , obteve-se o tempo estimado de 137.811 segundos, o que resulta em aproximadamente 38 horas de funcionamento. Considerando um encapsulamento bem-sucedido e eficiente que

consiga prolongar este valor por três ordens de grandeza, 38.280 horas correspondem aproximadamente 1595 dias, que por si correspondem mais de 4 anos de funcionamento.

Embora inferior ao melhor que anteriormente foi obtido, estes módulos de 4cm² (considerados módulos de base de um futuro painel) mostram bem a sua viabilidade comercial.

9.2. Outros solventes

Existem disponíveis outros tipos de solventes de materiais orgânicos no mercado utilizados na solubilização destes para a formação de filmes finos. Com o objectivo de utilizar um solvente que quicá potenciase uma melhor conformação das moléculas orgânicas após a sua evaporação e/ou melhorasse o transporte de carga entre estas, procurou-se utilizar Tolueno, Ciclohexano e Diclorobenzeno. Os filmes descritos nos sub-capítulos seguintes resultam do mesmo processo de fabrico que os dispositivos com Clorofórmio, à excepção do tempo de evaporação do solvente em estufa e da temperatura aplicada.

9.2.1. Tolueno

O uso do Tolueno como solvente originou um filme fino com sucesso, ficando uma camada bastante uniforme conforme se pode observar na Figura 45a.

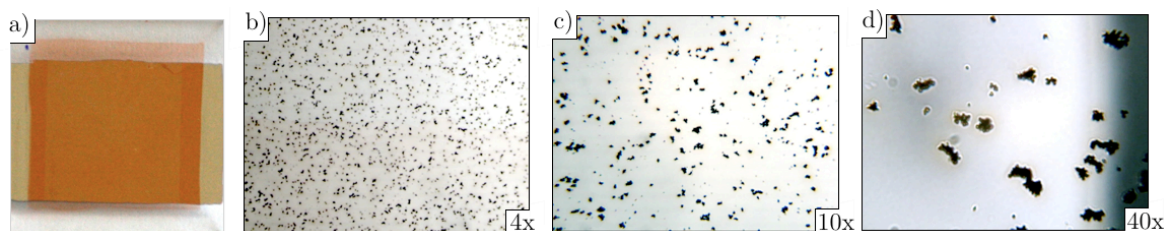


Figura 45 - Imagens de microscópio do dispositivo com Tolueno da série *Large-Area*: a) Fotografia geral do dispositivo e do filme depositado, b) *Zoom* 4X da área activa do filme entre ânodo e cátodo, c) *Zoom* 10x, d) *Zoom* 40x.

A obtenção de curvas J-V a partir deste dispositivo falhou encontrando-se sempre a fonte de alimentação com a mensagem indicativa de curto-circuito. Após uma análise ao microscópio óptico, foi possível observar que o filme fino se encontrava ‘pigmentado’ com aglomerados moleculares que não solubilizaram totalmente no solvente (Figura 45a,b,c).

Apesar de se ter obtido um filme fino, estes pigmentos têm volume suficiente para efectuarem o contacto eléctrico directo entre ânodo e cátodo, o que impediu a medição e comparação de qualquer comportamento eléctrico por parte do dispositivo.

9.2.2. Ciclohexano

A tentativa de utilizar Ciclohexano como solvente dos materiais orgânicos provou ser ineficiente e não produziu nenhum resultado útil, nem mesmo na formação de filme fino (Figura 46a), encontrando-se partes inteiras de polímero ainda por dissolver .

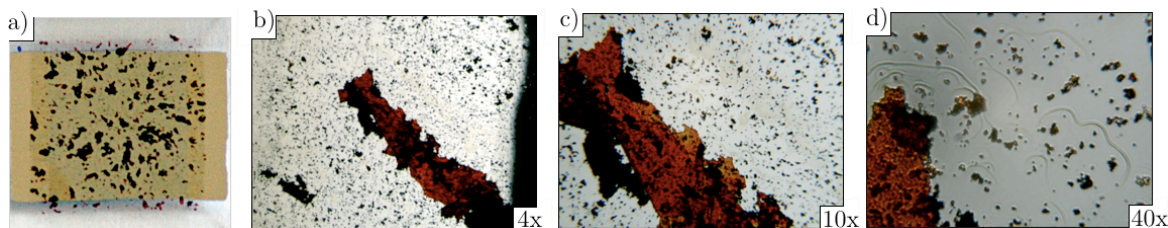


Figura 46 - Imagens de microscópio do dispositivo com Ciclohexano da série *Large-Area*:

a) Fotografia geral do dispositivo, b) *Zoom* 4X da área activa do filme entre ânodo e cátodo, c) *Zoom* 10x, d) *Zoom* 40x.

A caracterização J-V não foi bem-sucedida, visto que tal como o Tolueno o dispositivo encontrava-se em curto-circuito durante todo o processo de aquisição. Através do *Zoom* efectuado (Figura 46b,c) observam-se partes em que se distingue claramente regiões de polímero (MEH-PPV) e de fullerenos (PCBM).

Uma aproximação a 40x (Figura 46d) permite observar pequenos agregados de moléculas a criarem tensões de superfície no filme depositado tendo em conta que a solubilização não foi bem sucedida.

9.2.3. Diclorobenzeno

O uso de Diclorobenzeno como solvente orgânico resultou várias vezes em dispositivos falhados, resultando muitas vezes em zonas do filme com agregados de moléculas e zonas do filme totalmente sem polímero, resultando muitas vezes em dispositivos com camadas activas parcialmente cobertas com a blenda MEH-PPV:PCBM.

Aquando a deposição de um filme fino com sucesso (Figura 47a), tentaram obter-se figuras de mérito para se proceder ao estudo do comportamento do dispositivo.

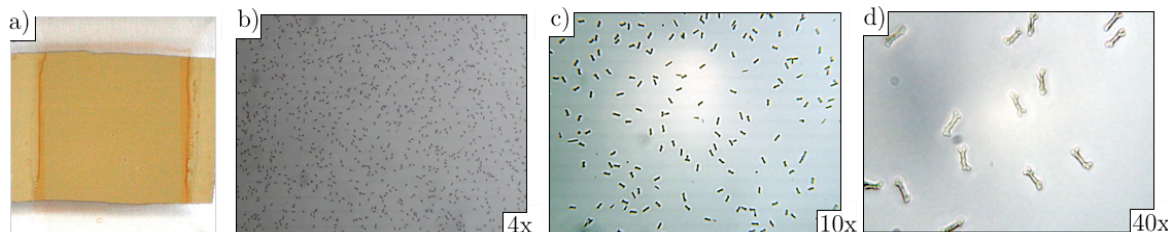


Figura 47 - Imagens de microscópio do dispositivo com Tolueno da série *Large-Area*: a)

Fotografia geral do dispositivo, b) *Zoom* 4X da área activa do filme entre ânodo e cátodo, c) *Zoom* 10x, d) *Zoom* 40x.

Sem sucesso, após a realização de observações ao microscópio, foi evidente novamente a não-solubilização dos materiais orgânicos neste tipo de solvente (Figura 47b,c,d). Observou-se assim um padrão algo parecido com o do Tolueno embora com uma escala relativamente mais pequena e com uma forma não tão aleatória, ilustrando quase sempre o mesmo formato de partículas.

10. Conclusões e trabalho futuro

Ao longo do presente trabalho foi apresentado o processo de fabrico e caracterização de dispositivos fotovoltaicos orgânicos do tipo *bulk heterojunction* desde escalas pequenas (25mm^2) até ao *upscale* para dispositivos com 400mm^2 .

A caracterização efectuada revelou semelhanças no comportamento eléctrico das curvas J-V nas diferentes escalas incluindo ao nível de algumas propriedades comuns aos dispositivos, revelando uma enorme reprodutibilidade.

As análises a nível de microscópio óptico permitiram caracterizar inicialmente a qualidade da deposição do filme fino, tendo-se verificado que o clorofórmio apresenta-se claramente como um dos poucos solventes (testados neste trabalho) capazes de solubilizar totalmente o polímero semiconductor como o fullereno.

As análises de AFM permitiram observar uma grande uniformidade da camada depositada face à escala em análise, e uma corrente superficial extremamente uniforme, indicador de boa performance por parte dos dispositivos.

Os ajustes efectuados com recurso aos algoritmos genéticos permitiram obter um ajuste mais próximo dos pontos experimentais e assim, inferir sobre as propriedades físicas e eléctricas dos dispositivos. Sendo um tipo de algoritmo de execução algo lenta, ocorreram várias simulações em que o algoritmo ficou preso num mínimo local, em que apesar da geração aleatória de pontos nos intervalos dos limites *Upper* e *Lower bound*, não era aleatória o suficiente para capturar um ‘caminho óptimo’ à optimização pretendida. A inclusão de um ponto de partida por parte do utilizador, permite assim sugerir ao algoritmo a procura do ‘caminho’ mais eficiente para a optimização, cercar pontos mínimos (locais) nas proximidades até capturar o mínimo global pretendido.

A modelação e simulação das resistências que compõem o dispositivo equivalente, revela-se um passo fundamental na interpretação de resultados e são de igual forma importantes à eficiência final do dispositivo. Dispositivos com elevada resistência em paralelo revelaram excelentes factores de forma, densidades de corrente curto-circuito mais elevadas e uma eficiência final superior.

O estudo da degradação do dispositivo verificou sérias alterações às formas das curvas J-V e alterações significativas ao nível da única resistência possível de modelar já no estado avançado de degradação ($R_s=6.6\text{k}\Omega$), valor este demasiado elevado para um dispositivo deste tipo. Verifica-se uma alteração na forma da curva J-V após a degradação no primeiro, terceiro e quarto quadrante. No primeiro quadrante, o dispositivo perde capacidade de rectificar corrente de forma eficiente e verifica-se a mesma situação em polarização inversa de potencial. Deixa de haver rectificação e em determinados valores de potencial mais elevado ($-2 < V < -1$) o dispositivo apresenta um comportamento típico de uma resistência eléctrica. No quarto quadrante - zona de operação do dispositivo - verifica-se um aumento súbito da resistência em série, o que causa uma quebra enorme na fotocorrente produzida. De igual forma, um aumento brusco na resistência em paralelo reduz consideravelmente a tensão de operação produzida pela célula no ponto de potência máxima (de 0.320 A/m^2 para 0.007 A/m^2). Apesar de a célula ter aumentado após a degradação sofrida (em 0.02V) o seu V_{OC} -

ponto de recombinação total das cargas geradas – o ponto de tensão da potência máxima ($V_{\text{Máx}}$) da célula reduziu-se para pouco mais de metade do valor inicial (5 V para 3.5V).

Conseguiram-se obter excelentes factores de idealidade para os dispositivos produzidos, assim como muito bons factores de forma (FF). Relativamente aos tempos de vida esperados dos dispositivos produzidos e quando encapsulados, estima-se um tempo de vida superior a 5 anos para *Small-Scale* e superior a 4 anos para *Large Scale*, valores estes bastante bons para a comercialização deste tipo de tecnologia em diversos dispositivos-alvo.

O uso de solventes alternativos para solubilização dos materiais orgânicos provou ser-se infrutífero, e sem resultados úteis para o intuito deste trabalho. Os três solventes experimentados não conseguiram solubilizar os materiais, e a observação dos filmes finais ao microscópio óptico revela os defeitos do material depositado.

Como trabalho futuro, deve-se naturalmente ter em consideração o actual conhecimento e resultados obtidos de forma a aumentar a viabilidade deste tipo de dispositivo fotovoltaico. As eficiências alcançadas já se encontram dentro do que comercialmente se pretende oferecer – p.ex. empresas como a americana *Konarka* ou holandesa *DTU* (que embora reclamem eficiências superiores a cerca de 5% nos seus módulos de larga área, na realidade a média obtida pelos seus produtos é de cerca de 3%).

Paralelamente os valores obtidos de factor de forma (FF) máximos são praticamente um record a nível mundial neste tipo células solares, indicando que se atingiu um *state of the art* assinalável.

Considerando estes resultados, dois caminhos surgem como os mais óbvios para um futuro imediato: aumentar a densidade de corrente de curto circuito produzida e a durabilidade (tempo de vida) dos dispositivos.

Quanto ao primeiro caso, atendendo que J_{sc} é fortemente dependente da conformação molecular da camada activa, é proposto um estudo detalhado do processo de evaporação dos solventes após deposição, nomeadamente em função da temperatura, tempo de estufa assim como assegurar as condições atmosféricas em que o mesmo é realizado.

No segundo caso, claramente o mais importante do ponto de vista da apetência do mercado, é necessário uma compreensão física profunda dos fenómenos de degradação química e física com vista a encontrar as melhores soluções de deposição e encapsulamento que viabilizem a comercialização destes dispositivos – como nota, as empresas acima referidas apenas garantem os seus produtos por um ano, ilustrando a necessidade óbvia que existe em encontrar soluções de encapsulamento eficientes.

Finalmente e como indicativo do interesse geral neste tipo de fotovoltaicos, é de realçar as actuais colaborações estabelecidas com entidades empresariais, inclusive com a Faculdade de Arquitectura da Universidade de Lisboa por forma a incorporar este tipo de células solares em estruturas e diversos componentes de uso quotidiano.

Publicações e comunicações em conferência (submetidas)

1. António José Trindade, Luiz Pereira, "The modulation of bulk-organic solar cells: the effect of serial and parallel resistances and the relationship with the microscopic morphology", submetido como poster para a Materials Research Society Spring Meeting 2011, 25-29 Abril, São-Francisco, EUA, 2011
2. R. Silva, C. Costa, J. Gomes, A.J. Trindade and L. Pereira, "Study of the micro-electrical behaviour on the performance of MEH-PPV:PCBM bulk heterojunction solar cells using current-sensing atomic force microscopy", submitted to Organic Electronics 2010.

Referências

- [1] S. e. al., "Observation of molecular orbital gating," *Nature Materials*, vol. 462(7276), p. 1039, 2009.
- [2] R. A. S. e. al, "Modern Physics," 3rd Edition ISBN 0-534-40624-6, 2005.
- [3] K. K. N. S.M. Sze, "Physics of Semiconductor Devices," 3rd Edition, Wiley-Interscience, ISBN 0-471-14323-5, 2007.
- [4] W. Brutting, "Physics of Organic Semiconductors," Wiley-VCH, vol. 978-3-527-40550-3, 2005.
- [5] A. J. Heeger, "Semiconducting and Metallic Polymers: The fourth generation of polymeric materials," *Journal of Physical Chemistry B*, vol. 105(36), 2001.
- [6] M. K. Riede. (2006) Identification and Analysis of Key Parameters in Organic Solar Cells. *Universitat Konstanz Fachbereich Physik*.
- [7] G. Clayden, Warren et al, "Organic Chemistry," Oxford University Press, vol. 0-19-850346-6, 2001.
- [8] B. M. M. Burgelman, "Including Excitons in semiconductor solar cell modelling," *Thin Film Solid Films* 511-512, 2006.
- [9] J. N. A. Moliton, "How to model the behaviour of organic photovoltaic cells," *Poly. Inte.* 55, 2006.
- [10] V. D. Carsten Deibel, "Polymer-fullerene bulk heterojunction solar cells," *Reports on Progress in Physics*, vol. 73, 2010.
- [11] H. I. Mitsutaka Imoto, Takayuki Fujii, Hisaji Taniguchi, Akihiro Tamaki, Motonori Takeda, Kazuhiko Mizuno, "Intramolecular Exciplex Formation of a 1,4-Dicyano-2-methylnaphthalene-N,N-Dimethyl-p-toluidine Dyad," *Organic Letters* 2010, vol. 12(9), pp. 1940-1943.
- [12] B. N. Limketkai, "Charge-Carrier transport in amorphous organic semiconductors," *Massachusetts Institute of Technology*, 2008.
- [13] C. B. e. al, "Organic Photovoltaics - Concepts and Realization," *Springer series in Materials Science*, vol. ISBN 9783540004059.
- [14] K. Petritsch, "Organic Solar Cell Architectures," *Cambridge and Graz*, 2000.
- [15] V. D. Mihailetschi, "Device Physics of Organic Bulk Heterojunctions Solar Cells," *MSC Ph.D. - Thesis series*, vol. 14, 2005.
- [16] H. S. Nalwa, "Hanbook of Organic Conductive Molecules and Polymers - Volume 1 - Charge-transfer salts, Fullerenes and Photoconductors," Wiley, ISBN 0-471-96593-6, 1997.
- [17] H. S. H. Ali Cheknane, Fayçal Djeflal, Boumediène Benyoucef, Jean-Pierre Charles, "An equivalent circuit approach to organic solar cell modelling," *Microelectronics Journal*, vol. 39, pp. 1173-1180, 2008.
- [18] O. K. Volkhard May, "Charge and Energy Transfer Dynamics in Molecular Systems, 2nd Edition," Wiley-VCH ISBN 3-527-40396-5, 2004.
- [19] A. A. B. e. al, "Charge-transfer complexes of conjugated polymers as intermediates in charge photogeneration for organic photovoltaics," *Chem. Phys. Letters*, vol. 482, pp. 99-104, 2009.
- [20] H. Bassler, "Charge Transport in Disordered Organic Photoconductors a Monte Carlo Simulation Study," *physica status solidi (b)*, vol. 175, 1993.
- [21] R. F. George Malliaras. (May 2005) An Organic Electronics Primer. *Physics Today - The growth of organic electronics*.

- [22] M. M. Mandoc, "Device-Physics of All-Polymer Solar Cells," *Zernike Institute PhD thesis series*, vol. 2009-10, ISSN 1570-1530, 2009.
- [23] M. A. A. Milan Stolka, "Organic Polymers with tunable charge carrier mobilities," *Mat. Res. Soci. Symp. Proc.*, vol. 277, pp. 15-25, 1992.
- [24] T. P. Nguyuen, "Defect analysis in Organic Semiconductors," *Materials Science in Semiconductor Processing*, vol. 9, pp. 198-203, 2006.
- [25] N. Karl, "Charge carrier transport in organic semiconductors," *Synthetic Metals*, vol. 133-134, pp. 649-657, 2003.
- [26] M. C. J. M. Vissenberg, "Opto-Electronic properties of disordered organic semiconductors," *Universiteit Leiden*, 1999.
- [27] T. Aernouts, "Organic Bulk Heterojunction Solar Cells," *Katholieke Universiteit Leuven*, 2006.
- [28] S. G. e. al, "Conjugated Polymer-based Organic Solar Cells," *Chem. Rev.* 107, 2007.
- [29] G. K. e. al, "The effects of surface roughness and nanostructure on the properties of indium tin oxide (ITO) designated for novel optoelectronic devices fabrication," *Journal of Materials Processing Technology*, vol. 208, pp. 514-519, 2008.
- [30] J. B. K. Gao Liu, Steve Johnson, "Dark spot formation relative to ITO surface roughness for polyfluorene devices," *Synthetic Metals* 144 1-6, 2004.
- [31] H. Y. e. al, "Improvement of polymer/fullerene solar cells by controlling geometry of the ITO substrate surface," *Solar Energy Materials & Solar Cells*, vol. 93, pp. 976-979, 2009.
- [32] A. M. B. Youngkyoo Kim, Jenny Nelson, Donal D.C. Bradley, "Effects of Thickness and Thermal annealing of the PEDOT:PSS layer on the performance of polymer solar cells," *Organic Electronics*, vol. 10, pp. 205-209, 2009.
- [33] V. S. Gang Li, Jinsong Huang, Yan Yao, Tom Moriarty, Keith Emery, Yang Yang, "High-efficiency solution processable polymer photovoltaic cells by self-organization of polymer blends," *Nature Materials*, vol. 4, 2005.
- [34] S. C. T. S. W. Tsang, K.L. Tong, S.K. So, "PEDOT:PSS polymeric conducting anode for admittance spectroscopy," *Organic Electronics*, vol. 7, pp. 474-479, 2006.
- [35] X.-M. T. Guand-Feng Wang, John H. Xin, Bin Fei, "Modification of conductive polymer for polymeric anodes of flexible organic light-emitting diodes," *Nanoscale Res. Lett.*, vol. 4, pp. 613-617, 2009.
- [36] I. G. H. A.J. Makinen, R. Sashidhar, N. Nikolov, Z.H. Kafafi, "Hole injection barriers at polymer anode/small molecule interfaces," *Applied Physics Letters*, vol. 79, 2001.
- [37] J. H. e. al, "Influence of thermal treatment on the conductivity and morphology of PEDOT/PSS films," *Synthetic Metals*, vol. 139, pp. 569-572, 2003.
- [38] L. A. A. P. e. al, "Optical Anisotropy in thin films of poly(3,4-ethylenedioxythiophene)-poly(4-styrenesulfonate)," *Organic Electronics*, vol. 3, pp. 143-148, 2002.
- [39] H. J. S. e. al, "Morphological and electronic consequences of modifications to the polymer anode PEDOT:PSS," *Polymers*, vol. 46, pp. 2573-2578, 2005.
- [40] P. F. M. Jingsons Huang, Jo S. Wilson, Andrew J. de Mello, John C. de Mello, Donal D.C. Bradley, "Investigation of the Effects of Doping and Post-Deposition Treatments on the Conductivity, Morphology, and Work Function of Poly(3,4-ethylenedioxythiophene)/Poly(styrene sulfonate) Films," *Adv. Funct. Mater.*, vol. 15, 2005.
- [41] A. M. Nardes, "On the conductivity of PEDOT:PSS films," *Technical University of Eindhoven*, 2007.
- [42] F. X. e. al, "Modified PEDOT-PSS conducting polymer as S/D electrodes for device performance enhancement of P3HT TFTs," *IEEE Transactions on Electron Devices*, vol. 52, 2005.
- [43] A. T. D.J. Choo, Y.K. Lee, J. Jang, S.H. Park, G. Huh, K.H. Yoo, J.Y. Lee, "Examination of EL and PL properties of MCHM-PPV and MEH-PPV: a study towards introduction of a new series of thin film EL devices," *Thin Solid Films*, vol. 363, pp. 37-41, 2000.
- [44] T. C. Mo Zhu, Kody Varahramyan, "Experimental and theoretical investigation of MEH-PPV based Schottky diodes " *Microelectronic Engineering*, vol. 75, pp. 269-274, 2004.
- [45] W. L. Kang Bonan, Yang Yong, Qiu Yong, "Comparison of photovoltaic devices based on MEH-PPV with various molecular weights," *Chinese Science Bulletin*, vol. 49, pp. 2259-2261, 2004.
- [46] Y. L. e. al, "Electronic and Optical properties of neutral and charged MEH-PPV," *Computational Material Science*, vol. 39, pp. 575-579, 2007.
- [47] F. Yakphanoglu, "Electrical conductivity, optical and metal-semiconductor contact properties of organic semiconductor based on MEH-PPV/fullerene blend," *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 69, pp. 949-954, 2008.

- [48] S. T. Sagi Shaked, Yohai Roichman, Alexey Razin, Steven Xiao, Yoav Eichen, Nir Tessler, "Charge density and film morphology dependence of charge mobility in polymer field-effect transistors," *Adv. Mater.*, vol. 15, pp. 913-916, 2003.
- [49] K. B. e. al, "Comparison of photovoltaic devices based on MEH-PPV with various molecular weights," *Chinese Science Bulletin*, vol. 49, pp. 2259-2261, 2004.
- [50] K. D. V. Sivaji Reddy, S.K. Ray, A. Dhar, "Characteristics of MEH-PPV thin films on ITO electrode for organic light emitting diodes," *Proc. of ASID'06*, pp. 215-218, 2006.
- [51] Y.-G. K. Barry C. Thompson, John R. Reynolds, "Spectral Broadening in MEH-PPV:PCBM Based Photovoltaic Devices via Blending with a Narrow Band Gap Cyanovinylen-Dioxythiophene Polymer," *Macromolecules*, vol. 38, pp. 5359-5362, 2005.
- [52] Y. Z. a. J. Gao, "Lifetime study of polymer light-emitting electrochemical cells," *Journal of Applied Physics*, vol. 100, 2006.
- [53] M. B. Ben Minnaert, "Modelling MEH-PPV:PCBM (1:4) bulk heterojunction solar cells," *Proceedings of NUMOS*, pp. 327-339, 2007.
- [54] V. D. Elizabeth von Hauff, Jurgen Parisi, "Study of field effect mobility in PCBM films and P3HT:PCBM blends," *Solar Energy Materials & Solar Cells*, vol. 87, pp. 149-156, 2005.
- [55] W.-W. S. Heejoo Kim, Sang-Jin Moon, "Effect of Thermal Annealing on the Performance of P3HT/PCBM Polymer Photovoltaic Cells," *Journal of the Korean Physical Society*, vol. 48, pp. 441-445, 2005.
- [56] D. M. In-Wook Hwang, Alan J. Heeger, "Photoinduced Carrier Generation in P3HT/PCBM Bulk Heterojunction Materials," *J. Phys. Chem.*, vol. C, pp. 4350-4354, 2008.
- [57] D. M. Artem A. Bakulin, Dmitry Yu. Paraschuk, Paul H.M. van Loosdrecht, and M. S. Pshenichnikov, "Charge-transfer complexes of conjugated polymers as intermediates in charge photogeneration for organic photovoltaics," *Chem. Phys. Letters*, vol. 482, pp. 99-104, 2009.
- [58] Y. H. Hui Jin, Feng Teng, Palvi Kopola, Markus Tuomikoski, Arto Maaninen, "Effect of molecular aggregation by thermal treatment on photovoltaic properties of MEH-PPV: Fullerene-based solar cells," *Solar Energy Materials & Solar Cells*, vol. 93, pp. 289-294, 2009.
- [59] R. K. Steffan Cook, Akihiro Furube, "Ultrafast Studies of Charge Generation in PCBM:P3HT Blend Films following Excitation of the Fullerene PCBM," *J. Phys. Chem.*, vol. 113, pp. 2547-2552, 2009.
- [60] P. J.-B. Yu Huang-Zhong, "Self-organization effect in poly(3-hexylthiophene): methanofullerenes solar cells," *Chinese Physics B*, vol. 17, pp. 3143-3146, 2008.
- [61] *Sigma-Aldrich: Analytical, Biology, Chemistry & Materials Science products and services*. Available: www.sigmaaldrich.com (Acedido em 5 Dez. 2010)
- [62] G. P. a. R. C. Mario Pagliaro, "Flexible Solar Cells," *WILEY-VCH ISBN: 978-3-527-32375-3*, 2008.
- [63] K.F.Man, "Genetic Algorithms: Concepts and Applications," *IEEE Transactions on Industrial Electronics*, vol. 43, N°5, 1996.
- [64] H. B. Joseph A. Jervase, Ali Al-Lawati, "Solar Cell Parameter extraction using genetic algorithms," *Meas. Sci. Technol.* 12, 2001.
- [65] T. A. A. Chekane, Merad Boudia, "Modelling and Simulation of organic bulk-heterojunctions solar cells," *Revue des Energies Renouvelables*, vol. ICRES-07 Tlemcen, 2007.
- [66] R. M. P. Silva, "Células Solares Orgânicas baseadas em MEH-PPV," *Universidade de Aveiro, Departamento de Física*, 2009.